

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

**Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
(Geofísica y Meteorología) (Astronomía y Geodesia)**



TESIS DOCTORAL

**Estudio de las propiedades magnéticas de los
sedimentos del límite cretácico-terciario**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Víctor Villasante Marcos

Directora

María Luisa Osete López

Madrid, 2015

© Víctor Villasante Marcos, 2015

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS
DE LOS SEDIMENTOS DEL
LÍMITE CRETÁCICO-TERCIARIO**

Víctor Villasante Marcos



Directora: M.L. Osete López

**Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
(Geofísica y Meteorología)
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
2015**



MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS
DE LOS SEDIMENTOS DEL
LÍMITE CRETÁCICO-TERCIARIO**

Víctor Villasante Marcos

Directora: María Luisa Osete López

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I

(Geofísica y Meteorología)

Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Complutense de Madrid

2015

Fotografía de la portada: Muestra en bloque del límite K-T de Caravaca, Murcia (España). Abajo, las margas gris-claro del Maastrichtiense terminal, con lentes más oscuras debidas a la bioturbación. En medio, lámina de impacto roja del límite K-T. Arriba, arcillas oscuras del límite K-T (Daniense basal).

Fotografía de la contraportada: Atardecer sobre el Monte Tapuae-o-Uenuku visto desde el valle del Río Clarence, Marlborough, Isla Sur (Nueva Zelanda). En primer plano, en sombras, sedimentos del Cretácico y del Terciario cortados por los arroyos tributarios del Río Clarence.

ÍNDICE

- Agradecimientos	vii
- Summary	xiii
- Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Plan y objetivos de la tesis	3
1.2 El límite K-T: gradualismo vs. catastrofismo	5
1.3 Extinciones biológicas en el límite K-T	7
1.4 Cambios medioambientales, climáticos y en los ecosistemas en el límite K-T	13
1.5 Causa de las extinciones del límite K-T	15
1.6 El impacto meteorítico del límite K-T	18
- Capítulo 2: Antecedentes: Fases magnéticas en el límite K-T	27
2.1 Microesférulas y espinelas ricas en magnesio y níquel	29
2.2 Magnetismo de rocas en el límite K-T	34
2.3 Otras técnicas de caracterización magnética en el límite K-T	43
- Capítulo 3: Metodología	47
3.1 Trabajo de campo	49
3.2 Trabajo de laboratorio	49
3.2.1 Susceptibilidad magnética	50
3.2.2 Ciclos de histéresis e imanación remanente isoterma	52
3.2.3 Imanación remanente isoterma a alto campo: imanador de pulsos	62
3.2.4 Test de Lowrie	63
3.2.5 Ciclos termomagnéticos	64
3.2.6 Medidas a bajas temperaturas	67
3.2.7 Separación magnética	68
3.2.8 Separación de microesférulas	70
3.2.9 Espectros de coercitividades	70
3.3 Otros experimentos no magnéticos realizados	73
3.3.1 Difracción de rayos X	73
3.3.2 Abundancia de elementos del grupo del platino (PGE)	74
3.3.1 Geoquímica de elementos mayoritarios y traza	74

-	Capítulo 4: Secciones estudiadas	75
	4.1 Geografía, paleogeografía y estratigrafía general	77
	4.2 Descripción de las secciones	81
	4.2.1 Agost	81
	4.2.2 Caravaca	85
	4.2.3 Zumaya	89
	4.2.4 Sopelana	92
	4.2.5 El Kef	93
	4.2.6 Stevns Klint	98
	4.2.7 Woodside Creek	104
	4.2.8 Flaxbourne River	109
	4.2.9 Branch Stream	111
	4.2.10 Mead Stream	114
	4.2.11 Mid-Waipara River	117
	4.2.12 Moody Creek Mine	120
	4.2.13 Compressor Creek	122
	4.2.14 Blake Nose	124
	4.2.15 El Mimbral	127
	4.2.16 La Lajilla	132
	4.2.17 El Mulato	133
	4.2.18 El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote	134
-	Capítulo 5: Resultados	139
	5.1 Península Ibérica	141
	5.1.1 Agost	141
	5.1.2 Caravaca	176
	5.1.3 Zumaya	199
	5.1.4 Sopelana	213
	5.2 El Kef	223
	5.3 Stevns Klint	258
	5.4 Nueva Zelanda	270
	5.4.1 Woodside Creek	270
	5.4.2 Flaxbourne River	283
	5.4.3 Branch Stream	292
	5.4.4 Mead Stream	302
	5.4.5 Mid-Waipara River	313
	5.4.6 Moody Creek Mine	324
	5.4.7 Compressor Creek	334
	5.5 Blake Nose	345
	5.6 México	353
	5.6.1 El Mimbral	353

5.6.2 La Lajilla	372
5.6.3 El Mulato	385
5.6.4 El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote	393
- Capítulo 6: Discusión	405
6.1 Comparación general entre secciones: firma magnética del límite K-T	407
6.2 Fase de baja coercitividad en la lámina de impacto: espinelas meteoríticas	420
6.3 Fases de alta coercitividad en el límite K-T	429
6.4 Origen del hierro	449
6.5 El magnetismo de rocas como herramienta de estudio de horizontes de impacto: potencial y problemática	457
6.6 Implicaciones paleoambientales del magnetismo de rocas a través del límite K-T	459
6.7 Desarrollos futuros y posibles aplicaciones	465
- Capítulo 7: Conclusiones	469
- Referencias	475
- Apéndices	A-1
A.1. Tablas de datos	A-3
A.2. Compendio de muestras diversas	A-25
A.2.1. Propósito	A-25
A.2.2. Hematites	A-25
A.2.3. Goethita	A-31
A.2.4. Limonita	A-37
A.2.5. Lepidocrocita	A-39
A.2.6. Pirita	A-41
A.2.7. Pirrotina	A-45
A.2.8. Greigita	A-47
A.2.9. Siderita	A-48
A.2.10. Magnesioferrita	A-50
A.2.11. Cromita	A-52
A.2.12. Esmeclitas ricas en hierro	A-53
A.3. Congresos y artículos	A-56

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo del trabajo de investigación recogido en esta memoria ha sido posible gracias al apoyo de numerosas personas e instituciones. En primer lugar quiero dar las gracias a mi directora, Marisa Osete. Cuando estaba en mi último año de licenciatura fui miembro del Seminario de Ciencias Planetarias organizado por el imprescindible Paco Anguita, quien me propuso investigar el tema del magnetismo planetario. Eso me condujo a la lectura de textos de paleomagnetismo y magnetismo de rocas, lo que a su vez me condujo al despacho de una profesora que según me habían dicho era experta en esos temas, a quien abordé con preguntas un tanto extrañas. Por suerte se trataba de Marisa, una de cuyas virtudes es su gran apertura de mente ante nuevos temas y ante nuevas formas de mirar los viejos temas, por muy absurdas que en principio puedan parecer, y su enorme entusiasmo científico. Después de conseguir una beca para trabajar con ella, Marisa me enseñó, me arropó y me apoyó, y cuando llegó el momento en que quise más autonomía, para poder acertar o equivocarme por mí mismo, me dejó a mi aire y confió en mí. Por todo ello le estoy infinitamente agradecido.

También quiero dar las gracias al Departamento de Geofísica y Meteorología de la Universidad Complutense de Madrid, donde trabajé entre 1999 y 2007, donde siempre se me apoyó y se me proporcionaron los medios imprescindibles para realizar este trabajo. A todos sus profesores y resto de personal, gracias por las enseñanzas recibidas durante los cursos de doctorado y los diversos seminarios, y gracias por mantenerlo en marcha. Durante los años que pasé en el Departamento, conté con la financiación de una beca de técnico de la Comunidad Autónoma de Madrid y una beca predoctoral de la UCM, además de una beca de viaje de la UCM. A ambas instituciones y a los ciudadanos que las financian con sus impuestos les estoy agradecido. Tengo que agradecer también al Instituto Geográfico Nacional, donde desde 2007 se me ha permitido seguir trabajando en el tema de esta tesis. Otras dos instituciones que me han apoyado económicamente son: el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México, en concreto su director durante los tres meses que pasé allí, Jaime Urrutia Fucugauchi, que financió el trabajo de campo en las secciones mexicanas; y el *GNS Science-Te Pū Ao (Institute of Geological & Nuclear Sciences)* de Nueva Zelanda, que financió parte del trabajo de campo en las secciones neozelandesas y me acogió durante dos meses. Quiero agradecer también su trabajo a Pedro Domínguez, encargado de los asuntos de Tercer Ciclo de la Secretaría de la Facultad de Ciencias Físicas: por su buen hacer y su buen humor, él es en sí mismo una institución y muchos doctorandos le debemos que nos haya guiado con pericia en los trámites administrativos con los que inevitablemente finaliza un trabajo de tesis doctoral.

Una de las mejores cosas de este trabajo es que me ha permitido viajar por medio mundo y colaborar con diversos investigadores, sin los cuales el muestreo de las diferentes secciones no hubiese sido posible. Agradezco a las siguientes personas su inestimable ayuda durante el trabajo de campo: a Francisca Martínez Ruiz, Guillermo Villasante y Milagros Algaba por su ayuda en Agost y Caravaca; a Marcos Lamolda y Guillermo Villasante por su ayuda en Zumaya y Sopelana; a Vicente Carlos Ruiz, Carlos Rossi, Javier Élez, Samir Bouaziz, Nejib Bahrouni y Yassine Houla por su ayuda en El Kef (Túnez); a Pedro Arredondo por su ayuda en las secciones mexicanas; a Chris Hollis, James Crampton, John Simes, Percy Strong, Jerry Dickens, Micah Nicolo y Lucía Lozano por su ayuda en las secciones neozelandesas, en un viaje que para mí ya es mítico. También doy las gracias a los geólogos de *Solid Energy*, la compañía neozelandesa de minería del carbón, por su ayuda para localizar la sección de Moody Creek Mine. A Richard y Sue Murray de *Bluff Station*, en cuyas inabarcables tierras se encuentran las secciones de Branch Stream y Mead

Stream; a David y Margaret Parsons de *Ben More Station*, donde se encuentra Woodside Creek; y a Herb Thompson de *Chancet Station*, propietario de la cantera donde se encuentra Flaxbourne River; a todos ellos gracias por permitir el acceso a las secciones. Me gustaría agradecer especialmente a John Simes y Pilar Villamor por su apoyo logístico y su calidez durante la estancia en Nueva Zelanda.

Algunas de las secciones tratadas en este trabajo no las pude visitar y muestrear en persona, sino que sus muestras me han sido cedidas muy amablemente por distintos investigadores, a los cuales les doy las gracias: Blanca Bauluz me proporcionó muestras de Stevns Klint (Dinamarca); Pilar Mata y Ana Rosa Soria me cedieron muestras de El Tecolote (México); con Vivi Vajda y Embaie Ferrow intercambié muestras neozelandesas, lo que me permitió obtener muestras de Compressor Creek; Chris Hollis me cedió muestras de un testigo profundo de Mid-Waipara River; y Francisca Martínez Ruiz me cedió muestras de la perforación del *Ocean Drilling Program* en Blake Nose. Uno de los apéndices de este trabajo incluye medidas realizadas sobre un conjunto de muestras adicionales que no tienen nada que ver con el límite K-T, por cuya cesión doy las gracias a: Fátima Martín (UCM), por muestras de pirita, pirrotina y goethita; Sara Guerrero (UCM), por una muestra de hematites; Rafael Lozano y Ruth González (IGME-Museo Geominero), por muestras de magnesioferrita, cromita y goethita; a Lucía Lozano (IGN), por muestras de yeso rojo y limonita; y a un indio norteamericano desconocido, por una muestra de catlinita procedente de *Pipestone Quarry* (Minnesota), donde la minería está sabiamente vedada a los no indios.

He de agradecer también a José Carlos Gómez Sal y su grupo que me enseñase a utilizar y me proporcionase acceso al equipo PPMS (*Physical Properties Measurement System*) del Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (Universidad de Cantabria), además de alojarme en su casa durante la semana que pasé trabajando allí. Gracias a Friedrich Heller, Ramon Egli, Ann Hirt y William Lowrie (el Mismísimo) por acogerme en el *Laboratory for Natural Magnetism* del *Institut für Geophysik*, ETH-Zürich (Suiza), durante una estancia de un mes. Agradezco a Cristóbal Viedma (Departamento de Cristalografía y Mineralogía, UCM) que me dejase usar las instalaciones del Laboratorio de Arcillas, en concreto la lupa binocular y el baño de ultrasonidos, durante la tarea de separar las microesférulas de Agost. Muchas gracias a Belén Soutullo del Laboratorio de Difracción de Rayos-X del mismo departamento por “colarme” unas cuantas muestras, someterlas a difracción de rayos-X e interpretar los resultados para mí. Y, aunque hayan cobrado por ello, me gustaría agradecer a la Unidad de Magnetometría SQUID del CAI de Técnicas Físicas de la UCM por algunas medidas a bajas temperaturas y a *GeoLabs* (Sudbury, Canadá) por las medidas de abundancia de iridio y otros elementos del grupo del platino.

También quiero dar las gracias a Francisca Martínez Ruiz, del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada). Paqui me llevó a las primeras secciones del límite K-T (Agost y Caravaca), me enseñó a muestrear, me enseñó a separar las microesférulas, me cedió muestras, me puso en contacto con otros geólogos conocedores de otras secciones, me alojó en su casa y me arropó al comienzo. Le agradezco todo eso y más: a lo largo de los años su trabajo pionero en el límite K-T ha sido un ejemplo y una fuente de datos; además, le agradezco las medidas de geoquímica que realizó en algunas muestras de México; y por último, sus enseñanzas de mineralogía y geoquímica y la fructífera colaboración que hemos mantenido desde el principio.

Chris Hollis (*GNS Science-Te Pū Ao*) también ha sido una persona especialmente importante para esta investigación. Su colaboración fue fundamental para el trabajo en las secciones neozelandesas. Él y sus colaboradores han llevado a cabo un trabajo titánico en Nueva Zelanda, gracias al cual se dispone de

numerosas secciones bien estudiadas y controladas, tanto del límite K-T como del máximo térmico del Paleoceno-Eoceno (PETM). Precisamente, cuando finalmente conseguí la financiación necesaria para viajar a Nueva Zelanda, él y su equipo ya habían abandonado el límite K-T y habían dado un salto hacia adelante de 10 millones de años: se encontraban volcados en el PETM. Gracias a eso he tenido la oportunidad de realizar estudios de magnetismo de rocas en el PETM, tanto en secciones neozelandesas como en muestras de una perforación del *Deep Sea Drilling Project* en el Pacífico Sur. La colaboración con Chris desde 2005 ha sido muy fructífera y le doy gracias por todo.

También me gustaría agradecer su trabajo a todos los compañeros del grupo de Paleomagnetismo de la UCM, tanto presentes como pasados, sin los cuales el Laboratorio de Paleomagnetismo no podría seguir funcionando: Fátima Martín, Vicente Carlos Ruiz, Gregg McIntosh, Gianluca Catanzariti, Javi Pavón, Miriam Gómez, Esther López, Juan Ignacio Núñez, Cristina Osete, John Paul Pollard, Saioa Arquero, Javier Carmona... (si me olvido de alguien que me perdone). Y muy especialmente a Sara Guerrero, por mantener el laboratorio a flote durante algunos de sus años más difíciles, y a Alicia Palencia, que me acogió bajo su ala cuando yo era un novato recién llegado al Paleomagnetismo y que me enseñó a utilizar casi todos los instrumentos del laboratorio. Y, aunque ya no formaba parte del grupo cuando empecé, gracias también a Juanjo Villalaín por su ánimo, su ejemplo científico y por acogerme en su casa en Burgos y dejarme usar su magnífico laboratorio. Hago extensivo este agradecimiento al resto de compañeros del Departamento, con los que he compartido tantos cafés y comidas, y a mis compañeros actuales del IGN por sus ánimos para finalizar este trabajo: son demasiados para nombrarlos uno a uno, pero a todos les tengo presentes.

Mi familia me ha apoyado siempre en este camino incierto que es la investigación científica, dándome ánimos constantes e interesándose por mi trabajo, por muy extraño que pudiera sonar a veces. A ellos les diré, simplemente, gracias, sobre todo a mi madre Ángela y a mi hermano Guillermo, pero también a todos los demás (mi abuelo Isaías, mi tío Jorge, mi tía Marga...), incluida mi familia política, especialmente a Celia por su ejemplo pionero en esto de acabar una tesis de casi media vida. Durante los últimos tres años nuestra hija Marina ha sido una fuente de inspiración y de alegría constantes. A través de sus ojos vuelvo a mirarlo todo como si fuese nuevo, incluido mi propio trabajo, y, encarnando la idea misma de curiosidad y de futuro, ella me da ánimos para finalizar esta tarea y aportar un grano de arena, por pequeño que sea, al cuerpo de conocimiento común que la ciencia lleva construyendo desde hace tantos siglos.

Por último, tengo que agradecerse *todo* a Lucía. Ella me ha apoyado incondicionalmente durante todos los años que me ha llevado desarrollar esta investigación. También fue la mejor compañera y ayudante durante el trabajo de campo llevado a cabo en *Aotearoa*, la Tierra de la Larga Nube Blanca, parte del cual se realizó en zonas remotas y en condiciones no siempre sencillas. Estoy seguro de que uno de los buenos recuerdos que guarda la pequeña cuadrilla de geólogos neozelandeses y norteamericanos de nuestra expedición por las montañas de las *Kaikoura Ranges* es la presencia de Lucía. Siempre se ha mostrado curiosa por saber qué me traía entre manos, qué líneas de investigación exploraba, qué resultados obtenía y qué ideas barajaba, y siempre ha sido una oyente receptiva y una crítica precisa y constructiva. Sin su apoyo y ánimos constantes, en todo momento pero especialmente durante este último año, nunca habría terminado este trabajo y todavía estaría reescribiendo la Introducción en un bucle *ad infinitum*. Pero, mucho más importante que su apoyo material o científico, le agradezco infinitamente su apoyo espiritual, en todas las dimensiones de la palabra, y el ser compañeros en este viaje en el que estamos inmersos.

Me gustaría finalizar estas líneas citando unas palabras que, desde que mi directora me propuso como tema de tesis el estudio del límite K-T, me han servido de inspiración:

Los impactos meteoríticos hacen sonar la Tierra como una campana, y las reverberaciones del acontecimiento resuenan, metafóricamente hablando, a lo largo de todos los sistemas de la Tierra por un periodo de quizás un millón de años o más. La historia de nuestro planeta está marcada por estas perturbaciones. A partir del registro de las mismas podemos aprender mucho sobre cómo funciona el sistema y cómo se reestablece la homeostasis completa.

James Lovelock

(The Ages of Gaia, 1988; traducción de Joan Grimalt, 1993)

Se esté o no de acuerdo con la idea de *homeostasis* o autorregulación planetaria de Lovelock, parece claro que estudiando los efectos de las grandes perturbaciones que ha sufrido nuestro planeta se puede aprender mucho sobre él. Y es eso, el afán de aprender, la única motivación que subyace a este trabajo.

*Línea sanguinaria,
hollín de huesos,
tierra de una tumba planetaria,
placenta del nacer de un nuevo día,
¿qué olvidada narración escondes?*

*Sangre apelmazada
de ida y vuelta,
resto de un morir y de un nacer,
¿te olvidarás, por un momento,
de tu cielo?*

*A la memoria de mi padre,
Raúl Villasante Pinto*

SUMMARY

OBJECTIVES

There are two main questions behind this work: does it exist a distinct magnetic signature of the mineral phases generated during a high-magnitude meteoritic impact against the Earth's surface and preserved in the sedimentary record? If it is so, is it possible to use this magnetic signature to detect and characterize these mineral phases in new impact ejecta layers? To begin assessing these questions, this work focuses on the best studied case of an impact ejecta layer: the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary impact horizon 66 My ago (Glass and Simonson, 2013). The aim of this work is to obtain a complete and detailed rock magnetic characterization of the K-T boundary sediments, especially of the thin impact layer, in a set of sedimentary sections as diverse as possible and covering a wide range of distances to the impact point (Chicxulub impact structure in Yucatan, Mexico). The results will be correlated with all the previously published mineralogical and geochemical information in order to provide a clear picture of the minerals responsible of the rock magnetic signal, their origin and the potential use of their rock magnetic properties as a proxy for their presence and concentration. In addition, the study of the K-T boundary drives itself to several specific questions interesting in their own: what can rock magnetism tell us about the emplacement mechanisms of the impact phases? What information can we retrieve about the diagenetic alteration of the impact materials? Is there any paleoenvironmental signal recorded in the rock magnetic properties of the sediments?

INTRODUCTION

The events at the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary have received great attention because of the widespread biotic extinctions that mark the end of the Cretaceous, which represent the last of the five mass extinctions documented in the Phanerozoic record (Raup&Sepkoski, 1982; Jablonski, 1994; Sepkoski, 1996; MacLeod et al., 1997; Kiessling&Claeys, 2001; Sepkoski, 2002). Although several classic authors speculated as early as in the 18th century about the possible biotic effects of the impact of extraterrestrial objects against the Earth's surface (Maupertuis, 1750; Laplace, 1796), it was not until the paper of Laubenfels (1956) that a specific proposal of a meteoritic impact as the main cause of the K-T extinctions was made in a modern context. The first geochemical evidences of meteoritic impact at the K-T boundary, consisting of anomalously high abundances of iridium at a clay layer separating Maastrichtian from Danian sediments in a variety of sedimentary sections around the world, were presented by Alvarez et al. (1980) and slightly later by Smit&Hertogen (1980). Since then, much information about this meteoritic impact, its magnitude and its traces in the sedimentary record has been recovered.

Several geochemical, mineralogical and physical globally distributed markers are now recognized as solid proof of a meteoritic impact of great magnitude at the K-T boundary (Glass and Simonson, 2013): geochemical anomalies, mainly high abundance of iridium and other Platinum Group Elements (PGE) (Alvarez et al. 1980; Smit&Hertogen 1980; Kyte et al. 1980; Ganapathy 1980; Kyte 2002; Claeys et al. 2002); presence of minerals with features corresponding to ultra-high pressure shock deformation (Bohor et al. 1984, 1987; Claeys et al. 2002; Morgan et al., 2006a); Os- and Cr-isotopic anomalies (Turekian 1982; Luck&Turekian 1983; Shukolyukov&Lugmair 1998; Quitté et al., 2003, 2007; Trinquier et al., 2006); tektites, microtektites and microkrystites with varying degrees of post-depositional alteration (Smit&Klaver 1981; Montanari et al. 1983; Smit&Kyte 1984; Sigurdsson et al. 1991; Smit et al. 1992; Kyte 2002); and presence of magnesium and nickel-rich spinels with varying compositions and high oxidation states, also reported in

the literature as magnesioferrites (Smit&Kyte 1984; Kyte&Smit 1986; Robin et al. 1991, 1992; Kyte&Bostwick 1995; Robin&Rocchia, 1998). Indeed, the International Commission on Stratigraphy decided to place the base of the Danian (and hence the K-T boundary) at the very base of the thin reddish layer containing several of these impact markers in El Kef section, Tunisia (Molina et al., 2006).

In addition to these sedimentary markers, the sediment-covered, ≥ 180 km-wide impact structure of Chicxulub (Yucatan Peninsula, Mexico; Penfield&Camargo, 1981) has been recognized as the most probable source for the K-T boundary impact ejecta layer. The simultaneity of the K-T boundary with the Chicxulub impact event has been well established by radiometric dating of impact glasses recovered from various K-T boundary sections and of Chicxulub impact melt samples (Swisher III et al. 1992; Sharpton et al. 1992). Detailed geochemical studies indicate that both materials come from the same source (Hildebrand et al., 1991; Sigurdsson et al., 1991; Sharpton et al., 1992; Kring&Boynton, 1992) and consistent radiometric ages of zircons in the K-T boundary impact layer and in the Chicxulub impact breccias correspond to the pan-African impact excavated continental basement of Yucatan (Krogh et al., 1993). The biostratigraphic dating of Chicxulub structure is consistent with the detailed biostratigraphy of the proximal ejecta deposits, indicating a K-T boundary age (Arz et al., 2004; Arenillas et al., 2006). Finally, the magnetostratigraphic data obtained from Chicxulub drilled materials are consistent with a K-T boundary age (Sharpton et al., 1992; Urrutia-Fucugauchi et al., 1994; Rebolledo-Vieyra&Urrutia-Fucugauchi, 2006), which is placed in the upper half of magnetochron C29R (Cande&Kent, 1995). Although it is thus well established that an extraterrestrial object of ~ 10 km in diameter impacted Earth's surface at the K-T boundary with global consequences, its environmental and biotic effects and its role in the end-Cretaceous mass extinction are still controversial.

A few works have focused on the rock-magnetic properties of K-T boundary material, with different scopes and different degrees of detail. Worm and Banerjee (1987) measured several magnetic parameters in bulk sample and in magnetic microspherules from the impact layer of Petriccio section (Italy), and surface magnetic susceptibility in Pacific and Indian Oceans DSDP sedimentary cores. Similarly, Cisowski (1988; 1990) determined rock magnetic properties of five magnetic microspherules from Petriccio and of bulk samples from a variety of continental and marine sections. Although there are some differences between these works, they agree pointing to the impact-generated magnetite/magnesioferrite or Mg, Ni-rich spinels as the main magnetic phase within the K-T boundary microspherules. Morden (1993) conducted rock magnetic experiments in the K-T boundary Fish Clay of Stevns Klint (Denmark), both in bulk sample and in a magnetic extraction. The Curie curves of the magnetic extraction showed the presence of some Fe particles, with low Ni-content, interpreted by the author as low-Ni iron spherules originated from the vaporized K-T impactor. Schulte and Kontny (2005) investigated the rock magnetic properties and the petrography of K-T boundary materials in northeastern Mexico, finding goethite and hematite of secondary origin within the spherule-rich layer composed of terrestrial target material excavated and ejected by the Chicxulub impact. In other studies bulk magnetic susceptibility has been used as a proxy for CaCO_3 content and climatic cyclicity in marine sediments of Zumaya section in northern Spain (Ten Kate&Sprenger, 1993), four DSDP K-T boundary sections in the southern Atlantic Ocean (D'Hondt et al., 1996), and several other sections around the world (Ellwood et al., 2003a), detecting increases in the magnetic susceptibility of the K-T boundary clay layer.

Other techniques apart from rock magnetism have been used to specifically address the characterization of iron-rich phases in the K-T boundary. Griscorn et al. (1999) applied electron spin resonance to K-T boundary material and reported anomalous increases of ferromagnetic resonance intensity in Caravaca (Spain), Sopelana (Spain) and Gubbio (Italy). The results were interpreted as indicating

the presence of spherical fine-grained ($\sim 4\text{-}5\text{ nm}$) magnetite particles, suggested to come from weathered glass spherules produced by the Chicxulub impact. After distribution and deposition, this glass would transform to clay, but the proposed magnetite particles pervading it would survive. Brooks et al. (1985) used X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy to analyze bulk samples and iron-oxide spheroids from the K-T boundary at Woodside Creek (New Zealand). They identified microcrystalline goethite (10-20 nm) in the matrix and crystalline goethite ($> 200\text{ nm}$) and some haematite in the spheroids. Based on geochemical data, the authors interpreted these magnetic phases as authigenic products, probably formed from pyrite clumps originated in the very reducing post-impact environment. Wdowiak et al. (2001) have used Mössbauer spectroscopy in several K-T boundary sections, identifying widespread superparamagnetic phases reported to be goethite with various particle-sizes up to few tens of nanometres, except in some sections where they are reported as haematite. The authors speculated with the possibility that this nanophase could be the iridium K-T boundary carrier and that it originated from condensation of a chondritic vaporized impactor inside a vapour impact plume. Mössbauer spectroscopy has been applied also by Verma et al. (2001; 2002), Bhandari et al. (2002), Ferrow et al. (2011a, b) and Vajda et al. (2015), who again identified superparamagnetic phases reported as iron oxides/oxyhydroxides like haematite and goethite. These authors support a meteoritic origin of this Fe-nanophase in the form of either iron or marcasite/pyrite nanoparticles condensed from the impact vapour cloud, deposited globally and subsequently weathered to oxides/oxyhydroxides. Neither these authors, nor Wdowiak et al. (2001), provided any conclusive data in support of their assertions about a meteoritic, primary origin of the superparamagnetic phases.

METHODOLOGY

In order to investigate their rock magnetic properties, sediments from the latest Cretaceous (upper Maastrichtian), the K-T boundary and the earliest Tertiary (lower Danian) have been sampled at centimetric/metric scale across different well-known K-T boundary sedimentary sections around the world. Samples were taken from cleaned outcrop exposures or from naturally exposed fresh rock surfaces, in order to minimize weathering disturbing effects. When necessary and in order to separate material from the thin impact layer, block samples spanning the last Maastrichtian and the first Danian centimetres and sandwiching the impact layer were taken and brought to the laboratory. There, impact layer material was mechanically separated with non-magnetic tools, as well as material directly below and above the impact layer. The rock magnetic experiments have been conducted mainly in the Paleomagnetism Laboratory of the Complutense University of Madrid (Spain), although some experiments were performed in the Laboratory for Natural Magnetism, ETH-Zürich (Switzerland), the SQUID Magnetometry Unit (*Centro de Apoyo a la Investigación de Técnicas Físicas*, Complutense University of Madrid) and the Laboratory for Material Characterization of the Department of Earth Sciences and Condensed-Matter Physics (Cantabria University, Spain).

The following rock magnetic parameters, experiments and equipment have been used to characterize the studied sediments:

- Bulk magnetic susceptibility (KLY-3, Agico).
- Hysteretic and isothermal remanent magnetization cycles up to 500 mT at room temperature (Coercivity Spectrometer).
- High-field isothermal remanent magnetization acquisition curves up to 4.92 T (Impulse Magnetizer IM-10-30 ASC Scientific and JR-5A Agico Spinner Magnetometer).

- Thermal demagnetization of a three-axis orthogonal isothermal remanent magnetization (Lowrie test; Lowrie, 1990) (Impulse Magnetizer IM-10-30 ASC Scientific, JR-5A Agico Spinner Magnetometer, Schonstedt TSD-1 Furnace, Helmholtz Self-compensating Coils). Easily-orientable samples were prepared for high-temperature treatment with sodium silicate (waterglass).
- High temperature thermomagnetic cycles up to 700/800° C, normal atmosphere, 40 K/min, 170 mT-1 T (VFTB Variable Field Translation Balance, Petersen Instruments).
- Low temperature thermomagnetic measurements (PPMS Physical Properties Measurement System, Quantum Design and MPMS Magnetic Properties Measurement System, Quantum Design).
- Coercivity distribution/spectra analysis (MAG-MIX Software; Egli, 2004a, b, 2005).

In addition to the rock magnetic experiments, the following measurements have been performed in selected samples:

- X-ray diffraction, bulk dust samples and oriented-aggregates (Siemens Kristalloflex 810, Department of Mineralogy and Crystallography, Complutense University of Madrid).
- Platinum Group Elements abundance (Nickel-sulphide fire assay with ICP-MS finish, GeoLabs, Sudbury, Canada).
- Major and trace element geochemical analysis (AAS and ICP-MS, respectively, Scientific Instrumentation Center, Granada University).

Some selected samples have been subjected to magnetic extraction, either manually (moving strong neodymium magnets in a plastic bag inside a mixture of water and sample) or using a magnetic separation equipment constructed especially for the task (closed water circuit, peristaltic pump and neodymium magnetic trap). A hand-picked, binocular lens-assisted extraction of iron-oxide microspherules was also performed in Agost impact layer.

STUDIED SECTIONS

This work includes results from 600 samples recovered from 21 different sedimentary sections. Most of them correspond to hemipelagic settings, although two neritic, two continental (lacustrine-peat forming environments) and one open-marine (pelagic) sections have also been studied. They vary in distance to the Chicxulub impact structure from relatively close (~1000 km, NE Mexico), intermediate (~2000 km, Blake Nose, north Atlantic), distant (~7000 km, Spain, Denmark and Tunisia) to very distant (~11000 km, New Zealand). The studied sections are: Agost and Caravaca (southeastern Spain); Zumaya and Sopelana (northern Spain); Stevns Klint (Denmark); El Kef (Tunisia); Woodside Creek, Flaxbourne River, Branch Stream, Mead Stream, Mid-Waipara River, Moody Creek Mine and Compressor Creek (South Island, New Zealand); El Mimbral, La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones and El Tecolote (northeastern Mexico); and Blake Nose (Ocean Drilling Program Leg 171B, Hole 1049A, North Atlantic).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The main results and conclusions of this work are the following:

- 1) Several of the studied sections are characterized by the presence of a well preserved impact layer 2-3 mm thick: Agost, Caravaca, Zumaya and El Kef. This layer is systematically associated with a distinct magnetic signature consisting of high values of magnetic susceptibility and IRM_{500mT} (one order of

magnitude higher than surrounding sedimentary materials), very low coercivity of remanence (~ 15 mT) and $S_{100\text{mT}}$ values close to 1. Strong evidence points to meteoritic Mg, Ni-rich spinels with high-oxidation states as the mineral responsible of these magnetic characteristics. The magnetic signal at Caravaca, Agost and Zumaya impact layer is dominated by this phase, although some high coercivity material (mainly goethite) is also present. In El Kef, high-coercivity minerals (goethite and hematite) are present in high abundances, strongly controlling the magnetic signal, although the low coercivity meteoritic spinels can still be detected.

- 2) No magnetic signal indicative of the presence of meteoritic spinels is detected in NE Mexico sections nor in Blake Nose (north Atlantic, in front of the Florida-Georgia shoreline), which are the closest sections to Chicxulub. In two of these sections (El Mimbral and La Lajilla), meteoritic spinels have been previously detected in very low numbers. The absence of this magnetic signature is explained by their low concentration: the total magnetic signal of the matrix sedimentary materials is higher than the signal coming from the spinels. This fact agrees with a model of the dispersion of Chicxulub impact products based on two different processes or strewn-fields: a ballistic emplacement of target material relatively close to the impact point; and an efficient, high-energy transportation of vaporized projectile material and entrained target material by an expanding impact plume, which would be responsible of the deposition of the global impact layer enriched in meteoritic components.
- 3) The magnetic behavior of the meteoritic spinels can be approximated by the magnetic extract of Caravaca impact layer. This extract shows almost reversible thermomagnetic curves with Curie temperatures of 430-460° C. Alternatively, it is shown that most of the magnetic properties of the meteoritic spinels can be approximately equaled to those of a pure magnesioferrite.
- 4) The magnetic signature of the Mg, Ni-rich meteoritic spinels can be used as a proxy for their presence and concentration. This can serve as an additional tool to precisely locate and characterize well preserved distal impact ejecta layers.
- 5) The K-T boundary is systematically associated with the presence of high-coercivity ferromagnetic phases, mainly goethite but also hematite in some sections. A significant fraction of these phases shows superparamagnetic behavior at room temperature, indicating fine-grain sizes (several tens of nanometers at the most).
- 6) In the complete sections that are close to Chicxulub impact structure, these high coercivity phases are concentrated in thin reddish limonitic layers located over the spherulitic layer made of target material (Blake Nose) or over the high-energy sandstone layers (El Mimbral and La Lajilla). In the three cases these thin limonitic layers are very close to the stratigraphic position of the maximum iridium anomaly, but slightly uncoupled with it. The magnetic signature of these limonitic layers is clear and consists of high susceptibility and $\text{IRM}_{500\text{mT}}$, very high coercivity of remanence and very low values of $S_{100\text{mT}}$.
- 7) These high coercivity phases (goethite and hematite) are also detected in the impact layer of well-preserved distant sections. They are especially abundant in El Kef, where their magnetic signal is comparable or even stronger than that of the meteoritic, low coercivity spinels. They are relatively abundant in Agost, where they seem to concentrate in the iron oxide microspherules, and are scarcer, but still detectable, in Zumaya and Caravaca. Pyrite and gypsum are detected also in the impact layer of these four sections; in addition, amorphous/nanocrystalline iron oxy-hydroxides are found in El Kef.

- 8) In the most distant marine sections of New Zealand, where a well-preserved impact layer is not observed, there is not a clear magnetic signature of the K-T boundary. The magnetic properties of the base of the K-T boundary clay layer are explained by variations in the concentration of an approximately homogeneous mineralogy. Nevertheless, goethite, amorphous/nanocrystalline iron oxy-hydroxides and pyrite are detected in the base of the K-T boundary clay of these sections. These same minerals are observed also in other stratigraphic horizons, but are more abundant in the base of the K-T boundary clay.
- 9) Two models are considered to explain the origin of these high-coercivity ferromagnetic phases and their associated minerals: a meteoritic/impact *plus* diagenesis model; and a pure diagenetic model. The first model proposes that either iron-nickel or marcasite/pyrite nanoparticles condensed from the impact vapor cloud and were deposited globally within the impact layer (Verma et al., 2001, 2002; Bhandari et al., 2002; Ferrow et al., 2011a, b). Afterwards, these nanoparticles would oxidize during the diagenesis or weathering of the materials, giving way to goethite, hematite, jarosite, etc. The second model (pure diagenesis) proposes instead that these high-coercivity phases are purely secondary products precipitated during early diagenesis or during later alteration processes (late diagenesis, fluid circulation during tectonization, weathering). According to this model (Brooks et al., 1985; Lowrie et al., 1990), the biotic extinction at the K-T boundary resulted in a sudden pulse of organic dead matter delivery to the sediments, which promoted hypoxic/anoxic and reducing conditions in the sedimentary column, with the subsequent dissolution of iron oxides and oxy-hydroxides and precipitation of pyrite in the anoxic zone and possibly precipitation also of oxy-hydroxides at the very top of the column. Later, oxic diagenesis would be reestablished and the pyrite would oxidize to amorphous/nanocrystalline iron oxy-hydroxides, goethite, hematite and possibly other phases like jarosite and gypsum. There are no definitive proofs allowing to discriminate these models, but the high coercivity phases are not always stratigraphically coupled with impact markers like iridium anomalies or meteoritic spinels.
- 10) It has also been demonstrated that the high-coercivity phases, dominated by goethite, are not the K-T boundary iridium carrier, at least in the sections where both are not stratigraphically coupled (Blake Nose, El Mimbral, La Lajilla). This contrasts with previous proposals (Wdowiak et al., 2001).
- 11) The magnetic properties of the goethite associated to the K-T boundary are not distinct from those of other goethites commonly found in other geologic settings.
- 12) There are evidences pointing to a diagenetic or post-depositional origin of the high-coercivity phases and their associated minerals (amorphous/nanocrystalline iron oxy-hydroxides, pyrite, etc.).
- 13) Taking into account all the available evidence it is concluded that the high coercivity phases can not be used as diagnostic evidence for the presence of meteoritic material, although they still mark the position of the K-T boundary.
- 14) The available evidence points, instead, to their use as proxies for diagenetic remobilization of elements and/or precipitation of iron oxy-hydroxides during later alteration processes.
- 15) In most of NE Mexico sections (La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo y El Tecolote) the spherulitic layer made of target material is rich in high-coercivity phases, mainly goethite but also some hematite. Part of these phases are in superparamagnetic state at room temperature, pointing to very

fine grain/crystal sizes. The presence of this goethite is probably due to post-depositional alteration processes and it shows a highly irregular spatial distribution, concentrating preferentially in the contacts between the spherule bed and the over and underlying materials. Its presence, nevertheless, is not totally general: it is not detected in the spherulitic layer at El Mimbral neither at Blake Nose.

- 16) Different ways to estimate the quantity of meteoritic iron injected in the Earth System by the Chicxulub impact agree pointing to the need to include a significative terrestrial iron contribution in several sections (Blake Nose, El Mimbral, Zumaya, Woodside Creek, Mead Stream). In these sections both the total iron content measured at the K-T boundary sediments and the iron contained by the high coercivity ferromagnetic phases (goethite and hematite) clearly exceeds the expected meteoritic contribution. This result supports diagenetic/alteration processes as fundamental ingredients to explain the iron mineral phases observed at the K-T boundary.
- 17) The paleoenvironmental interpretation of the stratigraphic variation of the rock magnetic parameters reveals a period of very low carbonate production, characterized by high magnetic susceptibility, lasting around 40-100 ky after the K-T boundary impact in the western Tethys and the Basque-Cantabrian Basin. This is significantly shorter than the low-carbonate production period reported by previous authors in open-marine, pelagic sections (D'Hondt, 2005), suggesting that hemipelagic ecosystems recovered much more quickly after the extinction and environmental collapse.
- 18) In the Spanish sections, after the low-carbonate, high magnetic susceptibility K-T boundary period, susceptibility and carbonate content progressively recover new background values in the lower Danian. These new values are lower (magnetic susceptibility) and higher (carbonate content) than background values during the latest Maastrichtian. This "carbonate excess" suggests an increased carbonate production capacity of marine photic-zone ecosystems after recovering from the K-T boundary event.

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1.1. PLAN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

Las preguntas principales que motivan este trabajo de investigación son las siguientes: ¿existe una huella o firma magnética distintiva asociada a las fases minerales generadas durante un impacto meteorítico de gran magnitud contra la superficie terrestre y preservadas en el registro sedimentario? De existir, ¿puede utilizarse esa huella para la detección de dichas fases minerales en nuevos horizontes de impacto? Encontrar una respuesta completa y no ambigua a preguntas tan generales requiere una cantidad de trabajo que excede claramente a la envergadura de una sola tesis doctoral. Aquí se expone una aproximación a la primera pregunta, cuya respuesta podría ser abordada al menos desde dos ángulos diferentes. La primera posibilidad sería recoger muestras de horizontes de impacto bien conocidos y previamente caracterizados, analizar dichas muestras mediante una batería lo más completa posible de experimentos de magnetismo de rocas y cruzar la información obtenida con todos los resultados previos de mineralogía y geoquímica. Con ello sería en principio posible concluir a qué fases mineralógicas se deben las propiedades magnéticas observadas, si su origen es meteorítico o no, y podría calibrarse la posibilidad de usar dichas propiedades para identificar la presencia de fases similares en otras zonas del registro sedimentario donde se sospeche la existencia de un horizonte de impacto meteorítico.

Un segundo ángulo de ataque sería intentar analizar mediante magnetismo de rocas un conjunto lo más diverso posible de fases meteoríticas puras, ya sean aisladas a partir de horizontes de impacto reales del registro sedimentario, ya sean obtenidas a partir de muestras reales de meteoritos, o bien generadas a partir de experimentos de impacto realizados en laboratorio usando materiales y condiciones lo más parecidos posible a los que intervendrían en un impacto real. Este segundo enfoque tendría la ventaja de resultar menos ambiguo en cuanto a la identificación y caracterización de las fases, pero tiene también varios inconvenientes: la dificultad de obtener las muestras necesarias en cantidades suficientes y su carácter demasiado teórico o artificial, ya que no permitiría calibrar las dificultades introducidas por procesos terrestres ubicuos como la diagénesis, la alteración de los sedimentos tras su deposición o incluso las dificultades de preservación de las fases minerales en un escenario real. En este trabajo se ha optado por desarrollar la primera opción, aunque para obtener respuestas concluyentes sería necesario abordar en un futuro el segundo ángulo, complementario, de investigación.

En el registro sedimentario terrestre no abundan los horizontes de impacto bien definidos, bien datados y bien caracterizados (ver Glass y Simonson, 2013, para una revisión exhaustiva), a pesar de que los impactos meteoríticos son un fenómeno muy extendido y general que ha afectado a todos los planetas rocosos interiores del Sistema Solar durante sus ~4570 Ma de historia. Actualmente se han identificado 185 cráteres de impacto en la superficie terrestre (Osinski y Pierazzo, 2013; Earth Impact Database, 2015), concentrados principalmente en los cratones continentales estables. Esta cifra es muy inferior al número de cráteres que se observan en las superficies de cuerpos planetarios geológicamente menos activos que la Tierra, como la Luna, Mercurio o Marte, donde existen miles o decenas de miles de cráteres. La razón es, precisamente, el nivel de actividad geológica de la Tierra (erosión, vulcanismo y tectónica de placas), que elimina u oscurece relativamente deprisa las evidencias de cualquier impacto, preservándose preferentemente los ocurridos en los cratones estables. De la mayoría de los cráteres de impacto identificados en la Tierra sólo se han localizado o estudiado materiales locales, cercanos al cráter en sí, y son relativamente escasos los casos en que se ha detectado un horizonte de impacto en el registro sedimentario lejano al cráter (*distal impact ejecta layers*, Glass y Simonson, 2013). Es evidente que cuanto mayor y más reciente haya sido un impacto meteorítico, más posibilidades hay de que haya dejado huellas en el registro sedimentario regional o global y de que dichas huellas se hayan preservado hasta nuestros días.

El caso más claro y más estudiado es el del impacto meteorítico del límite Cretácico-Terciario (66 Ma; Glass y Simonson, 2013), responsable de la formación de la estructura de impacto de Chicxulub en Yucatán (México) y de la deposición de una fina capa de material eyectado (*eyecta*) alrededor de todo el planeta. Este evento de impacto ha despertado mucho interés en la comunidad científica por su posible relación causal con las extinciones biológicas masivas ocurridas en el límite Cretácico-Terciario, lo que ha resultado en un enorme esfuerzo de investigación a lo largo de las últimas décadas. Este esfuerzo, pluridisciplinar, ha generado una ingente cantidad de información que ha convertido al impacto del límite K-T en el caso mejor conocido, a pesar de las muchas incógnitas que aún persisten sobre él. El estudio del impacto finicretácico ha espoleado el interés por saber si se han producido eventos similares en otras épocas de la historia terrestre y por conocer sus consecuencias para la biosfera. En este contexto, disponer de herramientas para la caracterización y la detección de horizontes de impacto en el registro sedimentario cobra especial relevancia. Todo lo anterior ha conducido a seleccionar el caso del límite Cretácico-Terciario para el presente trabajo, que se centra en el análisis de los sedimentos de este límite, en especial de la capa de eyecta generada durante el impacto meteorítico, mediante técnicas de magnetismo de rocas y en un conjunto de secciones sedimentarias lo más amplio posible. Además de contribuir a responder a la primera pregunta planteada, el estudio del límite Cretácico-Terciario tiene derivaciones propias e interesantes de por sí. ¿Qué puede aportar el magnetismo de rocas como herramienta de caracterización mineralógica en este caso concreto? ¿Qué fases meteoríticas detecta y que nos dice sobre sus mecanismos de dispersión, emplazamiento y preservación a lo largo del tiempo? ¿Qué nos puede decir sobre los procesos de alteración postdeposicional (diagénesis temprana, diagénesis tardía, meteorización) que han afectado a estos sedimentos de hace 66 Ma? ¿Qué información paleoambiental sobre los cambios ocurridos en el sistema terrestre durante el límite Cretácico-Terciario se puede extraer del magnetismo de rocas?

En esta memoria se intenta una exposición ordenada de los resultados obtenidos. Este primer capítulo pretende introducir del modo más completo posible qué es el límite Cretácico-Terciario, qué cambios biológicos y medioambientales se produjeron a través de él, qué causas se barajan actualmente de entre todas las que se han propuesto para explicar estos cambios, cómo se obtuvieron evidencias de un impacto meteorítico de consecuencias planetarias y qué se sabe actualmente de este impacto y de las fases mineralógicas y químicas que produjo y que han quedado preservadas en el registro sedimentario. En el segundo capítulo se intenta profundizar más en los antecedentes concretos más relevantes para el estudio de las fases magnéticas del límite Cretácico-Terciario. El tercer capítulo describe la metodología utilizada durante esta investigación, tanto en la toma de muestras en campo, como en los procedimientos de análisis en laboratorio o el análisis e interpretación de los datos obtenidos. El cuarto capítulo describe con detalle las secciones sedimentarias estudiadas y la bibliografía más relevante para todas ellas. En el quinto capítulo se recogen todos los resultados obtenidos, organizados por secciones sedimentarias. Al final del apartado de cada sección se recoge una interpretación y discusión de los resultados para esa sección específica. Dada la diversidad de secciones estudiadas, esto se ha considerado mejor que relegar toda las discusiones particulares a un capítulo final. El sexto capítulo recoge una discusión general de los resultados, focalizada en torno a los objetivos o preguntas mencionadas en este apartado. El séptimo capítulo es una breve síntesis de las conclusiones principales del trabajo. Después se recogen todas las referencias bibliográficas citadas en la presente memoria. Por último se incluyen tres apéndices: un compendio de tablas con los resultados numéricos más importantes para cada sección (Apéndice A.1); los resultados de una batería de experimentos de magnetismo de rocas efectuados sobre un conjunto de muestras diversas no relacionadas con el límite Cretácico-Terciario (Apéndice A.2), cuyo objetivo ha sido caracterizar la respuesta de minerales concretos en las mismas condiciones experimentales utilizadas con las muestras del límite Cretácico-Terciario y ayudar así a la interpretación de los resultados; y una relación de las publicaciones a que ha dado lugar este trabajo de investigación (Apéndice A.3).

1.2. EL LÍMITE K-T: GRADUALISMO vs. CATASTROFISMO

La cuestión de los cambios abruptos y masivos en las asociaciones fósiles preservadas en el registro sedimentario se encuentra ligada a los orígenes de las Ciencias de la Tierra en los siglos XVIII y XIX. Desde muy pronto se reconoció que las especies fósiles aparecían circunscritas a un cierto rango estratigráfico y que unas se sucedían a otras a lo largo del tiempo geológico, permitiendo así caracterizar distintos rangos estratigráficos o épocas en virtud de su contenido fósil. Este hecho se encuentra enraizado en la base de la correlación estratigráfica y constituye el fundamento de la escala bioestratigráfica de tiempo geológico. También desde el inicio se observó que la transición entre distintas asociaciones fósiles era, en muchas ocasiones, abrupta, reconociéndose posiciones estratigráficas o momentos en el tiempo geológico en que se producían desapariciones bruscas de las especies que habían predominado anteriormente, que luego aparecían completamente sustituidas por nuevas asociaciones. Ante esta observación surgieron dos tipos de respuesta que conformarían las dos grandes corrientes geológicas de principios del s. XIX (ver por ejemplo Hallam, 1983). Para los catastrofistas de la escuela de Cuvier, una lectura literal del registro fósil conducía a la conclusión de que en el planeta se habían producido extinciones catastróficas masivas de modo recurrente, extinciones que habían aniquilado a gran parte de los organismos vivientes de una determinada época y que habían sido seguidas por la generación o creación de nuevas especies que habían sustituido a las desaparecidas. Estas extinciones eran explicadas, de forma general y especulativa, por grandes catástrofes naturales. Por el contrario, para los gradualistas (o uniformistas/actualistas) de la escuela de Lyell, las sustituciones abruptas de unas asociaciones fósiles por otras debían ser una ilusión provocada por el carácter incompleto y fragmentario del registro fósil. Así, transiciones graduales que habían transformado unas especies en otras aparecían, debido al registro incompleto, truncadas, y tenían la apariencia de catástrofes.

En la dialéctica entre catastrofismo y gradualismo (o uniformismo), éste último, basado en el principio de que para explicar el registro geológico basta con recurrir a fenómenos y procesos observables hoy en día actuando lentamente a lo largo del tiempo geológico, a lo sumo aceptando variaciones en su velocidad de actuación, fue ganando terreno hasta imponerse completamente y convertirse en la ortodoxia geológica. Esta aceptación del gradualismo resulta comprensible, dado su gran potencial explicativo, y no deja de ser la aplicación a la Geología de un principio ampliamente extendido en el conjunto de las ciencias, la navaja de Ockham: que ante varias explicaciones posibles de un mismo fenómeno, la más plausible es la más simple. Y ante el registro geológico, si puede explicarse mediante los procesos tectónicos, o de erosión, transporte, sedimentación, etc., que se observan actuando hoy en día, parecería a priori más sensato elegir esta opción que no recurrir a causas extremas, como vulcanismo o inundaciones masivas, u otras más exóticas, que no se han observado nunca y por tanto se desconoce si son posibles. No obstante, la lógica subyacente en el gradualismo deja fuera de consideración el hecho de que el hombre lleva existiendo una pequeña fracción del tiempo geológico y que su memoria histórica y científica abarca un tiempo todavía mucho más breve. Así, es difícil no sospechar que puedan existir muchos fenómenos y procesos naturales de los que el hombre no ha tenido experiencia directa, o si la ha tenido fue hace tanto tiempo que no queda registro escrito. Por tanto el gradualismo, llevado a un extremo dogmático, tiene su propia limitación. Como se ha demostrado a lo largo del s. XX, y muy especialmente gracias al debate desarrollado en torno al límite Cretácico-Terciario a partir de 1980, existen fenómenos de magnitud desconocida para el ser humano que han tenido lugar en la Tierra en épocas pasadas. También existen procesos geológicos que no se conocían anteriormente, y que han demostrado tener una importancia capital en el desarrollo y la evolución de las superficies planetarias. En concreto, la formación de cráteres por el impacto de grandes meteoritos, y sus efectos, son ahora reconocidos sin dificultad en casi todos los cuerpos planetarios con superficies sólidas, incluida la Tierra.

Parece por tanto que la realidad es más compleja de lo que pretendían las escuelas catastrofista y gradualista y que el registro geológico surge de una interrelación de fenómenos y procesos que actúan a muy diferentes escalas, tanto de magnitud como de tiempos característicos. Así, aunque muchas veces existen hiatos en el registro sedimentario que hacen aparecer como bruscas transiciones que en realidad son graduales, hay otros casos en que los cambios fueron realmente abruptos o catastróficos, o en los que intervinieron causas no aparentes hoy en día. Este hecho, reconocido de manera más clara a partir de los estudios centrados en las extinciones biológicas masivas y en el límite Cretácico-Terciario, supone una cierta reivindicación del catastrofismo.

Desde muy pronto en el desarrollo de la Geología se establecieron las tres grandes divisiones del eón Fanerozoico, distinguibles por los tipos de fósiles contenidos en los sedimentos de cada una de ellas y separadas por cambios relativamente abruptos. Entre estas separaciones o límites, la que separa al Mesozoico del Cenozoico se reconoció como de gran importancia, ya que marca la desaparición de una fauna terrestre dominada por los dinosaurios y la aparición de otra dominada por mamíferos y aves, y por tanto de aspecto mucho más moderno. Este límite, definido por primera vez por Georges Cuvier (1769-1832) en 1812 en la cuenca de París, ha recibido distintas denominaciones en la literatura, siendo probablemente la más extendida la de límite Cretácico-Terciario o límite K-T. La T procede de Terciario y la K del alemán *Kreide*, que significa “creta” y denota al periodo Cretácico. Esta es la denominación que se utilizará en el presente trabajo. No obstante, se pueden encontrar también las denominaciones siguientes: tránsito Cretácico-Terciario, límite C-T, límite Cretácico-Paleógeno o límite C-P (o K-Pg), etc. Alternativamente, a veces se escribe “K/T” en lugar de “K-T”. Estas diferencias, aunque aparentemente superficiales, pueden tener gran importancia a la hora de efectuar búsquedas bibliográficas en grandes bases de datos. Actualmente se favorece el uso de la letra “K” para el Cretácico, para distinguirlo del Carbonífero o del Cámbrico. El uso de “Paleógeno” (Pg) en lugar de “Terciario” sería más correcto desde un punto de vista formal, ya que tanto el Cretácico como el Paleógeno tienen el rango de sistemas (periodos), mientras que el Terciario tiene el rango de era/subera y de hecho es una herencia de la nomenclatura geológica antigua y no tiene vigencia formal. No obstante, sigue estando tan extendido el uso de “Terciario” para denominar al límite que se ha preferido a otras opciones.

Según la escala de tiempo geológico actualizada en 2012 (Gradstein et al., 2012), el límite K-T se sitúa hace 66.0 ± 0.5 Ma. La Figura 1.1 muestra la evolución de la edad asignada al límite a medida que se ha ido refinando la escala geológica, mientras que la Figura 1.2 indica la escala de tiempos definida por la Comisión Internacional de Estratigrafía (ICS, *International Commission on Stratigraphy*) en su última versión de 2014. Además, el límite K-T, es decir la base del Daniense, cuenta con su estratotipo y punto de referencia (GSSP, *Global Stratotype Section and Point*) en la sección tunecina de El Kef, cerca de la población del mismo nombre (Molina et al., 2006).

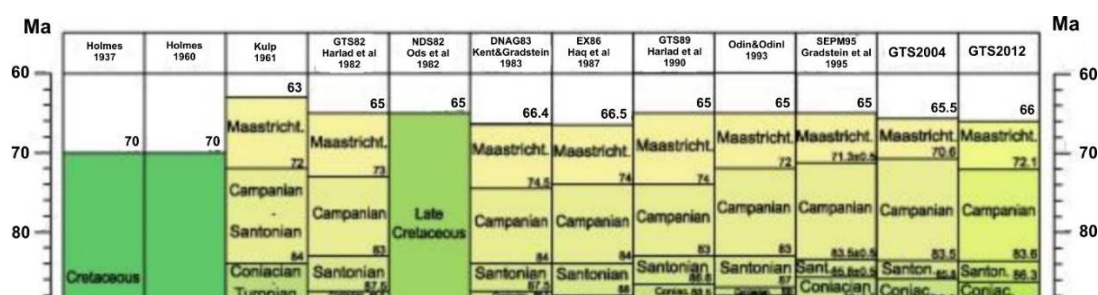


Figura 1.1. Evolución de la edad asignada al límite K-T (techo del Maastrichtiense) durante el refinado de la escala de tiempo geológico (modificada de Gradstein et al., 2012).

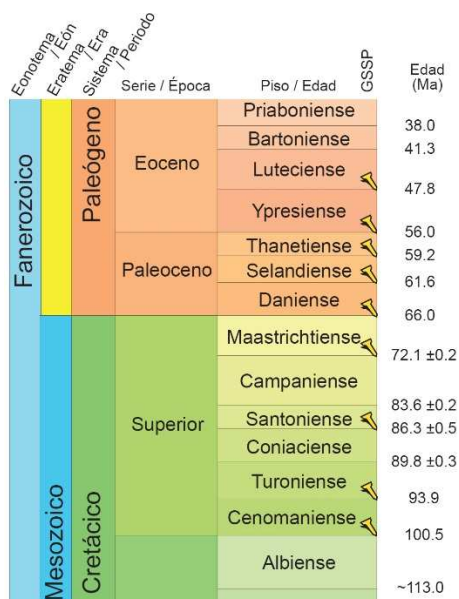


Figura 1.2. Edad del límite K-T según la escala de tiempo geológico de la ICS de 2014 (basada en Gradstein et al., 2012). Los marcadores amarillos indican la existencia de golden spikes, o secciones estratotipo y puntos de referencia (GSSP).

1.3. EXTINCIONES BIOLÓGICAS EN EL LÍMITE K-T

El trabajo de Raup y Sepkoski (1982) marca un hito en el estudio cuantitativo de la variación de la biodiversidad a lo largo del tiempo geológico. En él, dichos autores efectuaron una importante recopilación de información paleontológica relativa a las apariciones y extinciones de taxones marinos a nivel global. Los resultados aparecen sintetizados en la curva de Raup y Sepkoski (Figura 1.3), en la que se muestra la variación a lo largo del tiempo del número total de familias marinas, tal y como aparecen descritas en la literatura paleontológica. A partir de dicha curva se deduce la existencia de cinco momentos en la historia de la Tierra en los que la tasa de extinción de taxones fue extremadamente alta. Son las cinco grandes extinciones masivas del Fanerozoico: al final del Ordovícico, al final del Devónico, el límite Pérmico-Triásico, el límite Triásico-Jurásico y el límite Cretácico-Terciario. Estas cinco extinciones destacan contra la tendencia de extinciones de fondo.

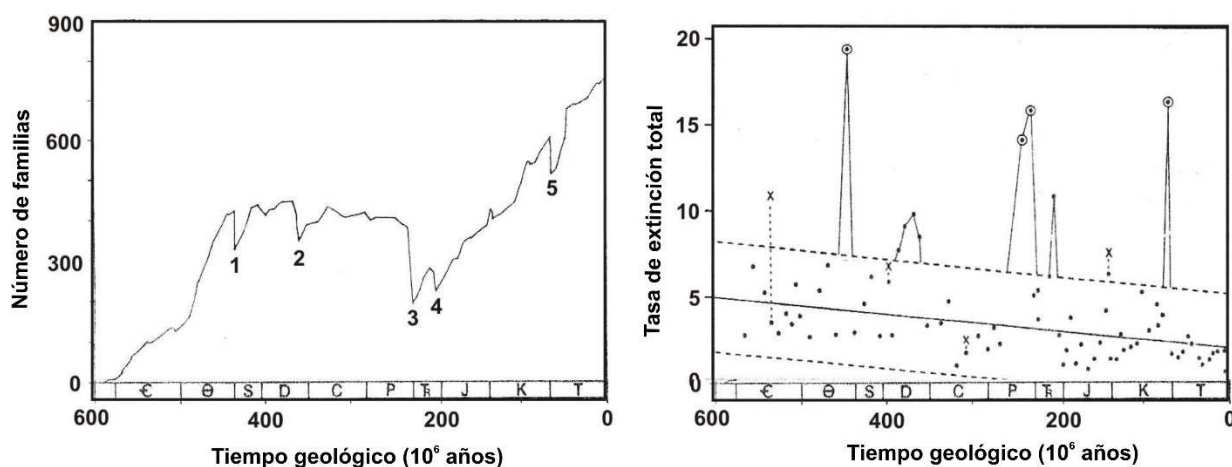


Figura 1.3. Tasa de extinción (derecha) y número de familias marinas (izquierda) a lo largo del Fanerozoico. Los números indican las cinco grandes extinciones de finales del Ordovícico (1), final del Devónico (2), final del Pérmico (3), final del Triásico (4) y final del Cretácico (5) (modificada de Raup y Sepkoski, 1982).

La magnitud de las cinco extinciones medida por Raup y Sepkoski (1982) aparece en la Tabla 1.1. Según estos datos, la extinción del límite K-T hizo desaparecer el 11% de las familias de taxones marinos.

Tabla 1.1. Magnitud de las cinco grandes extinciones del Fanerozoico (Raup y Sepkoski, 1982)

Extinción	Porcentajes de extinción (% familias)
final Ordovícico	12
final Devónico	14
final Pérmico	52
final Triásico	12
final Cretácico	11

Resolución temporal media: 7.4 Ma (piso). Nivel taxonómico: Familia. Tipo de fauna: marina, incluye invertebrados, vertebrados, foraminíferos y radiolarios. Datos: 3300 familias.

Esta recopilación de datos paleontológicos ha ido ampliándose y refinándose posteriormente. Así, Sepkoski (1996) recoge datos acerca de más de 33000 géneros marinos (Tabla 1.2). Según esta ampliación de los datos, el límite K-T correspondió a la extinción del 16% de las familias marinas, tasa de extinción que se eleva al 47% al nivel taxonómico de género (39% si se consideran sólo los géneros presentes en más de un piso/subpiso). La última ampliación de esta base de datos global corresponde al *Compendium of Fossil Marine Animal Genera* (Sepkoski, 2002), que recoge las primeras y últimas apariciones de 36380 géneros marinos y que refuerza las anteriores conclusiones.

Tabla 1.2. Magnitud de las cinco grandes extinciones del Fanerozoico (Sepkoski, 1996)

Extinción	Porcentajes de extinción (%)		
	Todos los géneros	Géneros filtrados*	Familias
final Ordovícico	60	49	26
final Devónico	57	47	22
final Pérmico	82	76	51
final Triásico	53	40	22
final Cretácico	47	39	16

*Sólo los géneros que aparecen en más de un piso/subpiso. Resolución temporal media: 3.3 Ma (piso/subpiso). Nivel taxonómico: Género. Tipo de fauna: marina, incluye invertebrados, vertebrados, foraminíferos y radiolarios. Datos: 33180 géneros + 1040 subgéneros de moluscos

A partir de estos datos globales referidos al nivel de género, Jablonski (1994) llevó a cabo una estimación de la tasa de extinción al nivel de especie mediante técnicas de rarefacción, obteniendo los resultados de la Tabla 1.3. Según esto, en el límite K-T se extinguieron alrededor del 76% de las especies marinas.

Tabla 1.3. Tasas de extinción al nivel de especie (Jablonski 1994).

Extinción	Porcentaje de extinción (% especies)
final Ordovícico	85
final Devónico	83
final Pérmico	95
final Triásico	80
final Cretácico	76

Tipo de fauna: marina, incluye invertebrados, vertebrados, foraminíferos y radiolarios

Además de la magnitud de la extinción del límite K-T, que a la vista de los datos anteriores puede ser calificada sin dudas de masiva, es fundamental conocer su extensión temporal y si afectó simultáneamente o no a todos los taxones implicados, es decir la pauta temporal que siguieron las extinciones. Esta información es indispensable para esclarecer el carácter de la extinción (gradual, en varios pulsos discretos o en un solo pulso instantáneo) y sus posibles causas. En este punto no existe un acuerdo generalizado en la comunidad paleontológica, dado que los datos para diferentes grupos taxonómicos (= diferentes especialistas) tienen diferente grado de detalle y son escasos los estudios comparativos a nivel global, teniendo por tanto mucho peso las características regionales o particulares del registro fósil en las secciones estudiadas en cada caso, así como las peculiaridades y los distintos grados y formas de preservación de los distintos grupos taxonómicos. El registro marino ofrece las mejores posibilidades de resolver este problema. En concreto, los microfósiles marinos (principalmente los foraminíferos, pero también los radiolarios, dinoflagelados, coccolitofóridos y diatomeas), que por su ubicuidad, abundancia y pequeño tamaño permiten una altísima resolución, han sido estudiados intensivamente. Para organismos marinos más grandes, las dificultades para obtener respuestas determinantes se incrementan, por el tamaño y por su escaso número, que hacen más improbable su fosilización y los hace más sensibles a alteraciones postdeposicionales. Además, debe tenerse en cuenta el efecto Signor-Lipps (Signor y Lipps, 1982), que puede hacer aparecer como graduales extinciones que son catastróficas, así como el efecto de posibles hiatos estratigráficos no detectados, que por el contrario pueden hacer aparecer como abruptos cambios que en realidad son graduales.

En relación a la pauta temporal de las extinciones finicretácicas, MacLeod et al. (1997) efectuaron uno de los primeros intentos de compilación sistemática de información a nivel global y para diversos grupos taxonómicos, principalmente marinos pero también terrestres. Su estudio tiene un enfoque claramente a favor de una pauta gradual y tiende a minimizar los efectos de la extinción en algunos grupos o bien a acentuar un posible declive iniciado antes del límite K-T, durante el Maastrichtiense tardío. La conclusión principal de este trabajo es que la mayoría de los grupos que sufrieron extinciones significativas en el límite K-T lo hicieron de modo gradual y/o estaban en declive ya durante el Maastrichtiense tardío.

Posteriormente, Kiessling y Claeys (2001) publicaron los primeros resultados de un esfuerzo mucho mayor de recopilación bibliográfica de información paleontológica, sedimentológica, geoquímica y mineralógica acerca del mayor número posible de secciones del límite K-T. Dicha información fue estructurada en una base de datos acoplada a un sistema de información geográfica, denominada KTbase, de modo que permitiera tanto la investigación de las pautas temporales como de las pautas espaciales de la extinción del límite K-T. En el momento de la citada publicación, KTbase contaba con información acerca de 350 secciones sedimentarias donde aparece registrado el Maastrichtiense terminal y/o el Daniense basal, distribuidas a lo largo de todo el globo pero con especial escasez de datos en Sudamérica y África. De ellas, el 25% pueden calificarse de completas, el 20% de posiblemente completas y el 55% de incompletas o posiblemente incompletas. Como indicaron los autores, la calidad de los datos y la estadística de las secciones en que están basados son puntos fundamentales a la hora de determinar el grado de fiabilidad de las conclusiones acerca de las pautas de extinción de los distintos grupos taxonómicos, tanto temporales como espaciales. Este aspecto no había sido convenientemente abordado en estudios anteriores, especialmente en el de MacLeod et al. (1997). En su artículo, Kiessling y Claeys (2001) analizan las pautas de extinción de diversos grupos de invertebrados marinos a partir de los resultados recogidos en KTbase. Merece la pena detenerse en ellos, pues representan posiblemente la imagen más completa del conocimiento actual acerca de las extinciones de invertebrados marinos en el límite K-T. Como primer apunte, de las secciones marinas de KTbase (294), el 56% proporciona información acerca del plancton calcáreo (foraminíferos y nanoplancton), el 44% contiene registro de metazoos invertebrados y sólo el 12% proporciona información acerca de vertebrados marinos. Además, en general, para cada grupo taxonómico en concreto hay muy pocas

secciones cuyo registro pueda considerarse de buena calidad. Estos datos nos permiten hacernos una primera idea del diferente grado de confianza que se puede depositar en las conclusiones acerca de los distintos grupos taxonómicos.

La Tabla 1.4 sintetiza los resultados presentados por Kiessling y Claeys (2001) para los distintos grupos y subgrupos taxonómicos de la primera columna. La segunda columna recoge la respuesta a la pregunta de si cada grupo concreto sufrió extinciones significativas, y en caso afirmativo el porcentaje de taxones extintos. Si se dispone de la información, dicho porcentaje se refiere al nivel taxonómico de especie. En caso contrario, a niveles superiores (género). La tercera columna expresa la pauta temporal de las extinciones cuando se conoce: si son abruptas y coincidentes con el límite K-T, tal y como éste queda definido por la capa rica en evidencias de impacto meteorítico; o si son más bien graduales, abarcando cierto tiempo antes y/o después del límite K-T. La cuarta columna recoge la respuesta a la pregunta de si para cada grupo, haya presentado extinciones masivas o no, se detectan en el registro evidencias de una importante reorganización ecológica (variación en las especies presentes y en sus proporciones relativas). Esta reorganización, aunque no vaya acompañada de fuertes extinciones, indica la ocurrencia de importantes cambios medioambientales. Finalmente, la última columna recoge algunas anotaciones, principalmente acerca de la calidad y abundancia de los datos que se tienen de cada grupo taxonómico.

Tabla 1.4. Extinciones de invertebrados marinos según Kiessling y Claeys (2001).

GRUPO TAXONÓMICO		¿EXTINCIONES MASIVAS? (%)	PAUTA TEMPORAL	¿REORGANIZACIÓN ECOLÓGICA?	NOTAS
Fitoplancton	Nanoplancton calcáreo	88% especies	Abruptas en el límite	Sí	Datos muy buenos
	Dinoflagelados	No	-	Sí	Datos buenos
	Diatomeas	¿No?	-	Sí	Datos escasos
	Silicoflagelados	-	-	-	-
Zooplancton	Foraminíferos planctónicos	70-90% especies	Abrupta/Gradual (discutido)	Sí	Datos muy buenos
	Radiolarios	¿No?	-	Sí	Datos escasos
Foraminíferos bentónicos	de plataforma	Sí, altas	Abruptas en el límite	Sí	-
	de talud	10-25% especies	-	Sí	-
	profundos	No	-	Sí	-
	Ostrácodos	Variable	Algunas abruptas	-	Datos escasos
Moluscos	Ammonites	100%	Discutida, posiblemente abrupta	-	Datos aceptables
	Belemnites	100%	-	-	-
	Nautiloideos	No	-	-	-
	Bivalvos	92% especies	Abruptas	Sí	Datos aceptables
	Gasterópodos	58% géneros	-	-	-
Loforados	Briozoos	25-79% especies	Posiblemente abruptas	Sí	Datos escasos
	Braquiópodos	En un sitio (Nye Klov) 70% especies	Abruptas	Sí	Datos muy escasos
Equinodermos	Equinoideos	60% especies	Discutida	Sí	-
	Otros	-	-	-	Datos muy escasos
Corales		94% especies (preferentemente fotosintéticas)	Discutida, posiblemente abruptas	Sí	-
Algas calcáreas bentónicas (de plataformas someras)		50% especies	Abruptas	Sí	-



Como se puede observar, varios grupos de microfósiles sufrieron extinciones en el límite K-T, principalmente los foraminíferos planctónicos, el nanoplancton calcáreo y probablemente los foraminíferos bentónicos de ambientes someros. Estas extinciones fueron además abruptas y prácticamente instantáneas (geológicamente hablando), aunque en el caso de los foraminíferos planctónicos aún persiste cierta discusión acerca de si su patrón de extinción fue más gradual (Keller, 1997; Abramovich y Keller, 2002). Para el resto de los grupos de microfósiles (radiolarios, dinoflagelados, silicoflagelados, diatomeas, foraminíferos bentónicos profundos) no hay evidencias de que sufrieran extinciones igual de severas, aunque su registro muestra la ocurrencia de alteraciones ecológicas muy importantes y abruptas en el límite K-T. Entre los metazoos, numerosos grupos sufrieron extinciones muy importantes y abruptas. Algunos de ellos, como los ammonites, belemnites y rudistas, sufrieron la extinción total, aunque aún se discute si ya estaban en declive

antes del límite, o si se extinguieron algo antes en el caso de los rudistas. Además, Kiessling y Claeys (2001) pusieron de manifiesto una tendencia presente en los datos: cuanto mejor y más detallado temporalmente es el registro de un grupo fósil, más evidencias parecen encontrarse de que dicho grupo sufrió extinciones y/o una reorganización ecológica importante exactamente en, o inmediatamente posteriores a, el límite K-T, tal y como queda definido por la lámina sedimentaria con evidencias de impacto extraterrestre.

En cuanto a los organismos terrestres, la dificultad de determinar si las extinciones fueron abruptas es aún mayor debido a lo fragmentario e incompleto que es el registro continental en comparación con el marino, y también a los tamaños macroscópicos de los organismos en cuestión. El caso de los dinosaurios no avianos es paradigmático. A pesar de que constituyen un grupo emblemático del Mesozoico y de que no aparecen ya en el registro del Terciario, el momento exacto de su extinción y la cuestión de si se encontraban en declive ya antes del límite K-T, o incluso de si algunos sobrevivieron durante parte del Paleoceno, siguen siendo motivos de debate. No obstante, a menudo se encuentran afirmaciones categóricas, no sólo en medios populares sino también científicos, dando por probado que los dinosaurios se extinguieron de forma total, global y abrupta en el límite K-T a consecuencia del impacto meteorítico finicretácico. Es posible, incluso muy probable, que esto sea cierto, pero aún no se han encontrado pruebas paleontológicas concluyentes. Como pone de manifiesto Archibald (1996; 2014), lo fragmentario del registro continental hace que existan pocos lugares en el mundo donde se hayan encontrado faunas continentales ricas de finales del Maastrichtiense y donde se hayan estudiado con la resolución y el detalle suficientes. Existen numerosas secciones continentales con información paleontológica del Cretácico *Superior* (que abarca unos 30 Ma), pero muy pocas con información del Cretácico *final*, es decir, que abarquen el final del Maastrichtiense, el límite K-T y el principio del Daniense (ver Figura 1.4). Este punto y sus implicaciones aparecen extensamente discutidos en Archibald (1996). Hasta 1996, el único caso realmente bien estudiado y donde sí aparecía un registro fósil rico de finales del Maastrichtiense y principios del Daniense era el de los yacimientos del medio-oeste de Norteamérica. A pesar de la polémica que aún existe incluso en este caso bien estudiado, el análisis de los datos paleontológicos, aunque no arroja resultados considerados concluyentes por todos los investigadores, sí parece apuntar a que los datos son compatibles con una extinción catastrófica de los dinosaurios no avianos a finales del Maastrichtiense, sin evidencias de declive previo (Sheehan et al., 1991; Pearson et al., 2001; Fastovsky y Sheehan, 2005). En cualquier caso, si no se dispone de más información de otras regiones del mundo no se puede afirmar nada acerca del patrón global de extinción de los dinosaurios.

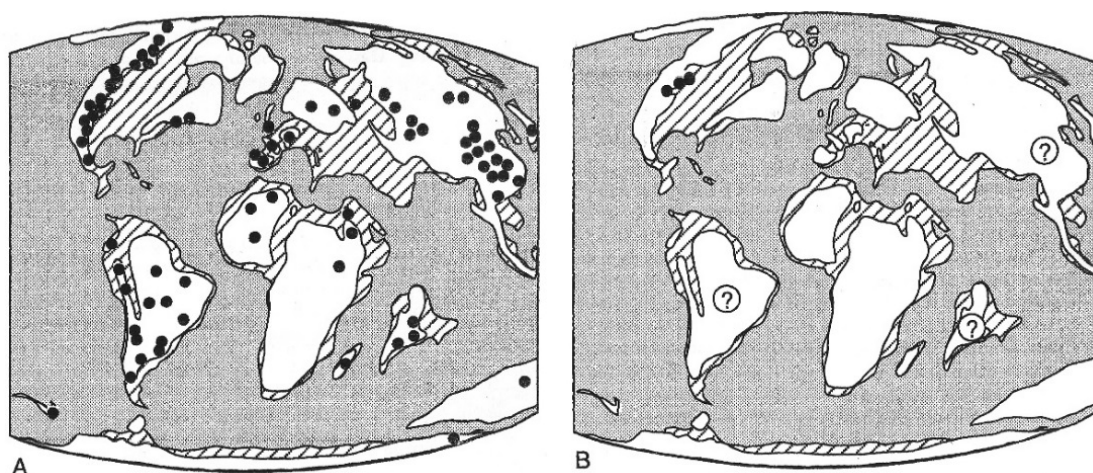


Figura 1.4. Secciones continentales con información detallada del Cretácico Superior (A) y del Cretácico final que abarquen el límite K-T (B). En blanco las tierras emergidas; rayado, mares someros epicontinentales. (Modificado de Archibald, 1996).

Con posterioridad a 1996 se han estudiado intensivamente otras regiones con faunas del Cretácico final (marcadas con interrogaciones en la Figura 1.4 B), en Europa, Sudamérica, Asia central y la India, aunque todavía aparecen problemas de correlación, datación y localización precisa del límite K-T (López-Martínez, 2003). Estos problemas hacen que las secciones del medio-oeste norteamericano sigan siendo el único caso realmente detallado y bien estudiado. No obstante, otras evidencias, sugerentes pero no concluyentes, obtenidas en el Viejo Mundo apuntan también a una extinción catastrófica de los dinosaurios en el límite K-T. Por ejemplo, el estudio de los ricos yacimientos de huesos, de huevos y cáscaras de huevo, así como huellas, de dinosaurios preservados en los sedimentos de finales del Cretácico de la cordillera pirenaica muestra evidencias de una fauna rica y diversa de dinosaurios hasta su desaparición repentina al final del Maastrichtiense (López-Martínez, 2000; Riera et al., 2009; Vila et al., 2013). El análisis estadístico completo de la biodiversidad de los dinosaurios realizado recientemente por Brusatte et al. (2014) sobre la base de datos global y actualizada de especies de dinosaurios (*Paleobiology Database*), que incluye todos los descubrimientos realizados hasta la fecha, reafirma lo dicho anteriormente: aunque el registro sigue estando fuertemente sesgado hacia los yacimientos norteamericanos, los datos indican una extinción abrupta al final del Maastrichtiense, sin descensos importantes en la biodiversidad hasta ese momento.

Una información fundamental acerca de los cambios experimentados por los ecosistemas terrestres en el límite K-T la proporciona el estudio de la flora continental, que también sufrió grandes alteraciones. Puesto que las plantas son en principio más resistentes a cambios catastróficos pero de corta duración, ya que se reproducen por medio de semillas o esporas que pueden permanecer latentes y enterradas durante largo tiempo antes de germinar, no sería extraño que el límite K-T no estuviera asociado a extinciones florísticas tan severas como las faunísticas. En el caso de la flora existe un problema similar al de la fauna continental: la región con información más detallada es el interior de Norteamérica, teniéndose menos información del resto de continentes. En el subcontinente norteamericano sí se han documentado importantes extinciones de especies vegetales, con tasas de extinción entre el 30% y el 60-80%, la primera cifra correspondiente a los estudios palinológicos, de menor resolución taxonómica, y la segunda al estudio de megafósiles (Wilf et al., 2003; Wing, 2004; Wilf y Johnson, 2004; Blonder et al., 2014). Los datos del resto del mundo, si bien fragmentarios, parecen apuntar a una reorganización de las comunidades vegetales coincidiendo con el paso del Maastrichtiense al Daniense, aunque sin estar asociada a extinciones masivas (Collinson, 1986; Askin, 1988; Johnson, 1993; Fernández-Marrón et al., 2004; Blonder et al., 2014; Spicer y Collinson, 2014). Además de las extinciones en Norteamérica y la reorganización de las comunidades en gran parte del globo, se han documentado evidencias de incendios a gran escala en el límite K-T (Wolbach, 1988), aunque estos resultados han sido discutidos posteriormente (Belcher et al., 2011). También se han encontrado pruebas de un colapso generalizado de los ecosistemas vegetales, seguido por la proliferación de especies pioneras u oportunistas, especialmente helechos (Orth et al., 1981; Tschudy et al., 1984; Sweet, 2001; Vajda et al., 2001; Vajda y McLoughlin, 2004). Esto aparece en el registro sedimentario como un incremento brusco en la proporción de esporas de helechos frente a polen de angiospermas y/o gimnospermas en el límite K-T e inmediatamente después, incremento que recibe el nombre de *fern spike* (pico de helechos) y que ha sido documentado tanto en Norteamérica como en Japón y Nueva Zelanda. La implicación directa es que el colapso de los ecosistemas vegetales, seguido por la proliferación de especies pioneras u oportunistas, fue probablemente global.

Aunque aún permanece abierta la cuestión de hasta qué punto algunos de los grupos extinguidos ya estaban en declive durante el Maastrichtiense o de si hubo episodios de extinción previos o posteriores al límite, los datos paleontológicos parecen apuntar a cambios drásticos y catastróficos en las condiciones medioambientales en el límite K-T, que provocaron la extinción de gran parte de los organismos marinos y terrestres y la reorganización drástica de los ecosistemas vegetales.

1.4. CAMBIOS MEDIOAMBIENTALES, CLIMÁTICOS Y EN LOS ECOSISTEMAS EN EL LÍMITE K-T

Además de las extinciones, el límite K-T estuvo marcado por cambios medioambientales y en los ecosistemas muy importantes. En los continentes, ya se ha mencionado el colapso generalizado de las comunidades vegetales, y por tanto el desplome de la cadena trófica basada en los productores primarios. En los océanos el límite K-T está asociado a un descenso brusco de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos pelágicos, así como a una disminución del gradiente de $\delta^{13}\text{C}$ entre los foraminíferos planctónicos y los bentónicos, lo que indica un colapso del gradiente vertical de $\delta^{13}\text{C}$ en la columna de agua (*Strangelove ocean*, ver Hsü y McKenzie, 1985, 1990). Ambos hechos implican un colapso generalizado y súbito del plancton y de la productividad primaria del océano, con el cese en la actividad de la bomba biológica que traslada CO_2 desde la atmósfera hacia las aguas profundas y una interrupción del fraccionamiento isotópico del carbono debido a la fotosíntesis en las aguas superficiales. Además, en el límite K-T se produjo un descenso generalizado en las tasas de acumulación de carbonatos pelágicos, descenso del 60% en media pero que alcanza hasta el 84% localmente. Este cambio, resultado de las extinciones planctónicas y el colapso de la productividad, resultó en la deposición generalizada en numerosas cuencas marinas de una capa de arcilla de espesor variable, conocida como *arcilla del límite K-T*. Estos efectos fueron más intensos en latitudes medias y bajas, mientras que en los ecosistemas de latitudes altas, especialmente los situados en zonas de *upwelling* (ascenso de aguas oceánicas profundas ricas en nutrientes) los cambios fueron menores o se dieron de forma retardada, al igual que la recuperación. Un resumen de lo anterior puede encontrarse en Kiessling y Claeys (2001). Después de esta primera fase de colapso de la productividad, hay evidencias de un periodo de tiempo de condiciones inestables con pulsos de crecimiento explosivo de especies planctónicas oportunistas y predominio de degradación bacteriana frente a consumidores planctónicos, que pudo llevar al establecimiento de gradientes isotópicos del carbono verticales en la columna de agua con valores negativos (*Respiring ocean*, Hollander et al., 1993). Estas alteraciones en el ciclo del carbono pudieron, en principio, tener importantes consecuencias climáticas al afectar a los valores de concentración del CO_2 atmosférico.

En cuanto a los cambios climáticos ocurridos en el límite K-T, existen evidencias contrapuestas que proceden tanto del estudio de secciones continentales como marinas. Por ejemplo, Wolfe (1990) efectuó una reconstrucción climática basada en el análisis CLAMP (*Climate Leaf Analysis Multivariate Program*) de la flora fósil del sudoeste norteamericano. Dicho análisis se basa en la correlación, calibrada con floras actuales, que existe entre numerosas características fisionómicas de las hojas de los árboles y determinados parámetros medioambientales que ejercen un fuerte control sobre dichas características, principalmente la temperatura y la precipitación medias. Wolfe (1990) concluyó que inmediatamente después del límite K-T la precipitación media se multiplicó por cuatro, mientras que la temperatura media ascendió 10°C respecto a los niveles del Cretácico final. Estas condiciones duraron 0.5-1 Ma y fueron seguidas de un descenso en la precipitación, hasta situarse en tres veces el valor del Cretácico final, y en la temperatura, que se situó $5-6^\circ\text{C}$ por encima de la del Cretácico final. Estos resultados parecen ser coherentes con la reconstrucción de los valores de concentración de CO_2 atmosférico realizados por Beerling et al. (2002), indicando una correlación positiva entre la temperatura y la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$). Estos autores utilizaron la relación inversa entre la concentración de CO_2 y la proporción de estomas en las células epidérmicas de las hojas de las plantas terrestres (*stomatal index*) para reconstruir los valores de $p\text{CO}_2$, a partir de floras fósiles de Norteamérica y Spitsbergen (Noruega). Sus resultados indican unos valores de fondo durante el Maastrichtiense final y el Daniense basal de 350 y 550 ppm, respectivamente, mientras que el valor inmediatamente posterior al límite K-T (~10 000 años) alcanza las 2300 ppm. Los modelos del ciclo biogeoquímico del carbono utilizados por Beerling et al. (2002) indican que un 25% de este incremento de $p\text{CO}_2$ podría explicarse por el colapso de la productividad en los océanos y el cese de la bomba biológica que transporta CO_2 atmosférico hacia las aguas

oceánicas profundas. El resto debería ser explicado por otras causas y según los autores es compatible con los efectos del impacto meteorítico finicretácico (que liberaría gran cantidad de CO₂ por haberse producido en la plataforma carbonática de Yucatán, ver más adelante), pero parece incompatible con los efectos estimados del vulcanismo masivo responsable de la formación de las Deccan Traps (India), suponiendo una duración de 1-2 Ma para dicho vulcanismo (ver más adelante).

Por otro lado, Wilf et al. (2003) llevaron a cabo otra reconstrucción de las paleotemperaturas a través del límite K-T, tanto en secciones marinas como en continentales. En las secciones marinas hicieron uso de los valores de $\delta^{18}\text{O}$, mientras que en las continentales realizaron un análisis LMA (*Leaf Margin Analysis*) de la flora fósil de Norteamérica. Dicho análisis se basa en la correlación, calibrada con floras actuales, de la forma del borde de las hojas (una de las características utilizadas en el análisis CLAMP) con la temperatura media anual. Las secciones marinas y terrestres fueron correlacionadas bioestratigráficamente y paleomagnéticamente, alcanzándose, según los autores, resoluciones de 0.1 y 0.03 Ma para el Cretácico y el Terciario. Wilf et al. (2003) encontraron resultados consistentes en ambos tipos de secciones que indicaban un calentamiento de 5-6° C previo al límite K-T, que alcanzó su máximo entre los 66.3 y los 66.1 Ma. Dicho calentamiento fue seguido de un enfriamiento de 5-6° C, que persistió a través del límite (66.0 Ma), y que dio paso a un nuevo calentamiento 1.5 Ma después del límite K-T. Este último calentamiento parece compatible con las evidencias fósiles de la existencia de bosques tropicales en Colorado (EEUU) 1.5 Ma después del límite (Johnson y Ellis, 2002). Estos resultados, que difieren notablemente de los de Wolfe (1990), parecen estar de acuerdo con otra reconstrucción de los valores de $p\text{CO}_2$ basada en el estudio de los carbonatos contenidos en paleosuelos y llevada a cabo por Nordt et al. (2002). Según este estudio, el valor de $p\text{CO}_2$ se dobló 0.5 Ma antes del límite K-T, descendió hasta los niveles previos justo antes del límite K-T y volvió a doblarse 1.5 Ma después del límite K-T. Wilf et al. (2003) proponen el vulcanismo de las Deccan Traps como agente controlador de la concentración de CO₂, y por tanto de la temperatura, en clara contradicción con Beerling et al. (2002).

Otro tipo de reconstrucciones climáticas son por ejemplo las de Brinkhuis et al. (1998) y Galeotti et al. (2004), que estiman las paleotemperaturas de las aguas marinas superficiales e intermedias a partir de las asociaciones fósiles de dinoflagelados y foraminíferos bentónicos. Los autores de ambos trabajos concluyen que el Maastrichtiense terminal fue estable y relativamente cálido, produciéndose a partir del límite K-T (definido por las evidencias de impacto extraterrestre) un enfriamiento con una duración de ~2000 años. Este enfriamiento dio paso a un calentamiento, interrumpido por dos picos más de enfriamiento 5 000 y 10 000 años después del límite K-T, y después un calentamiento progresivo hasta recuperar las condiciones previas al límite 100 000 años después. Según Galeotti et al. (2004), el enfriamiento inmediatamente posterior al límite K-T es compatible con uno de los efectos propuestos del impacto finicretácico (Álvarez et al., 1980): la disminución de la llegada de radiación solar a la superficie terrestre, bloqueada por la gran cantidad de polvo y/o aerosoles emplazados en la estratosfera por el impacto. Aunque el efecto directo de bloqueo se estima que duraría a lo sumo unos pocos años, Galeotti et al. (2004) hacen uso de modelos oceánicos que incluyen la inercia térmica, el hundimiento de las aguas frías y densas y la estratificación subsiguiente del océano para explicar la duración muy superior del episodio de enfriamiento, según la reconstrucción llevada a cabo por ellos.

Como vemos, se está muy lejos de tener una imagen completa y coherente de los cambios climáticos ocurridos a través y alrededor del límite K-T, con evidencias contrapuestas procedentes de distintos tipos de reconstrucciones. Probablemente, las discrepancias se deben tanto a problemas de correlación y resolución temporal como a diferencias en los paleotermómetros y paleobarómetros utilizados, así como a la calibración de las técnicas. Además, tampoco hay que descartar la influencia de características climáticas regionales que pueden oscurecer la señal paleoclimática global.

Algo más claros son los datos acerca de las variaciones climáticas generales y en el nivel eustático a escalas con una resolución de ~ 0.5 -1 Ma (ver las revisiones de Miller et al., 2005; Brusatte et al., 2014), indicando niveles del mar bajos en el Maastrichtiense tardío, seguidos por una transgresión que culminó en el Maastrichtiense terminal y a continuación una regresión a través del límite K-T. Los niveles de CO₂ atmosférico y las temperaturas globales habrían sido altas en el Maastrichtiense tardío, alcanzando un pico unos cientos de miles de años antes del límite K-T y disminuyendo a través de éste. No obstante, la resolución de estos datos no permite obtener todavía una imagen coherente de los cambios detallados ocurridos a través del límite K-T en escalas de 10-100 ka, como sería necesario para distinguir correctamente los efectos debidos a un evento geológicamente instantáneo como el impacto meteorítico de los debidos a un proceso más largo como las erupciones volcánicas de las Deccan Traps.

1.5. CAUSA DE LAS EXTINCCIONES DEL LÍMITE K-T

La existencia de episodios de extinción masiva en distintos momentos del Fanerozoico, especialmente en el límite Cretácico-Terciario, ha conducido a la formulación de diversas hipótesis sobre sus causas. En general, hasta que se inició el debate sobre el límite K-T en 1980, la comunidad geológica buscó causas endógenas y graduales, como cambios en la composición atmosférica o, principalmente, cambios climáticos y en el nivel del mar. Desde el desarrollo de la tectónica de placas, esos cambios graduales fueron explicados como efectos de la reorganización continental. Las hipótesis exógenas y catastrofistas han sido propuestas por diferentes autores desde muy antiguo. El astrónomo Pierre Louis de Maupertuis (1698-1759) propuso en 1750 (*Essai de Cosmologie*) que a lo largo de la historia de la Tierra ésta había sido golpeada repetidamente por cometas, con consecuencias catastróficas para los seres vivos. Otro tanto hizo Pierre Simon, marqués de Laplace (1749-1827), en 1796 (*Exposition du système du monde*). Estas hipótesis, no obstante, eran especulaciones nacidas del descubrimiento y comprensión de la naturaleza y órbitas de los cometas, y de la observación de que, dado un tiempo largo, la pura estadística proporciona oportunidades suficientes para colisiones cometarias contra la Tierra. Pero se hicieron antes de tener un conocimiento significativo del registro fósil y de las extinciones que en él quedan reflejadas, incluso antes de haber definido siquiera el límite Cretácico-Terciario u otros límites dentro del Fanerozoico. Eran, por tanto, no comprobables en esa época. En el s. XX, cuando ya se conocía el registro fósil y sus extinciones, hubo autores que siguieron proponiendo causas exógenas y catastróficas, pero fueron en general ignorados por la corriente gradualista principal en Geología. En 1956, el paleontólogo alemán M. W. de Laubenfels (Laubenfels, 1956) propuso el impacto de un gran meteorito como causa de las extinciones del límite K-T. Otros autores, a lo largo de los años 60 y 70, abundaron en esa hipótesis y en otras de carácter exógeno, como explosiones de supernovas cercanas al Sistema Solar (Laster et al., 1968) o el paso de éste a través de uno de los brazos espirales de la Galaxia (Napier y Clube, 1979). Pero no fue hasta finales de los años 70 cuando se encontraron por primera vez evidencias empíricas que apoyaban la hipótesis de impacto meteorítico.

En 1980, y con semanas de diferencia, Alvarez et al. (1980) y Smit y Hertogen (1980) publicaron sendos artículos donde informaban del hallazgo de concentraciones anómalamente elevadas de iridio y otros elementos químicos en los sedimentos del límite K-T, concretamente en la base de la capa arcillosa (*arcilla del límite K-T*) que separa claramente los sedimentos calcáreos del Cretácico superior de los del Terciario inferior en numerosas secciones de todo el mundo. Dadas las bajísimas proporciones de iridio presentes en las rocas de la corteza terrestre y conocido el hecho de que tanto la composición media del Sistema Solar como los meteoritos condriticos contienen concentraciones mucho más elevadas, esta abundancia anómala de iridio en la arcilla del límite K-T fue explicada mediante el aporte de material extraterrestre al sistema atmósfera-oceano de la Tierra. Una vez eliminadas las posibilidades de que la extraordinaria concentración de iridio en la arcilla del límite hubiese sido producida por a) un proceso de concentración relativa del iridio

aportado continuamente a la Tierra por la entrada de micrometeoritos en la atmósfera, o *b*) la explosión de una supernova cerca del Sistema Solar, Alvarez et al. (1980) llegaron a la conclusión de que la causa fue el impacto de un cuerpo extraterrestre contra la superficie terrestre. Dada la coincidencia entre las extinciones de foraminíferos planctónicos y nanoplancton calcáreo y el horizonte estratigráfico con evidencias de impacto en las secciones estudiadas en ambos trabajos (Gubbio en Italia, Stevns Klint en Dinamarca y Woodside Creek en Nueva Zelanda por Alvarez et al., 1980; Caravaca en España por Smit y Hertogen, 1980), en ambos trabajos se propuso el impacto de un gran meteorito como la causa de las extinciones del límite K-T, con un diámetro de alrededor de 10 km estimado a partir de la cantidad de iridio integrada en todo el globo y de la proporción de iridio en los meteoritos condriticos.

A partir de la publicación de los dos artículos anteriores, numerosos grupos de investigación centraron su atención en el límite K-T, bien para buscar nuevas evidencias de impacto meteorítico, bien para reproducirlas en nuevas secciones sedimentarias, o bien para refutarlas. Se desarrolló asimismo un esfuerzo cada vez mayor para mejorar la resolución temporal de los datos paleontológicos en torno al límite K-T, de modo que permitiesen confirmar o rechazar la relación propuesta entre el impacto y las extinciones. Del extraordinario esfuerzo investigador pluridisciplinar, así como de las igualmente extraordinarias controversias, que se desarrollaron a partir de 1980, dan cuenta los trabajos de Glenn (1994; 1996). Desde muy pronto surgió una fuerte oposición a la hipótesis de impacto, y la controversia se polarizó rápidamente entre los defensores de la relación impacto-extinción y los proponentes de otra hipótesis alternativa para explicar las extinciones: los efectos medioambientales y climáticos del vulcanismo masivo responsable de la formación de los depósitos volcánicos de las Deccan Traps en la India (ver p. ej. Officer y Drake, 1985). Al principio, el debate se centró en la propia existencia del impacto meteorítico finicretácico, pero una vez que la acumulación de numerosas pruebas dejó claro para la mayoría que dicho impacto efectivamente se había producido, la discusión se centró en cuál había sido la causa principal de las extinciones. Hoy en día, parece claro que en el límite K-T se produjeron tanto el impacto de un cuerpo extraterrestre de aproximadamente 10 km de diámetro, responsable de la formación del cráter de Chicxulub en la península de Yucatán (México), como la actividad volcánica masiva responsable de las Deccan Traps.

Antes de abordar las evidencias geoquímicas, mineralógicas y físicas dejadas en el registro sedimentario por el impacto meteorítico del límite K-T, se hará un breve resumen de la hipótesis volcánica. Las Deccan Traps constituyen una de las llamadas grandes provincias volcánicas o LIPs (*Large Igneous Provinces*), cuyo origen es controvertido, pero que parecen estar relacionadas con puntos calientes (*hot spots*) y que han sido propuestas como efectos de la llegada a la superficie de plumas mantélicas (ver p. ej. Condie, 2001). En el caso de las Deccan Traps, estarían relacionadas con el actual punto caliente de la Isla Reunión, al este de Madagascar, que coincide con la posición del subcontinente indio a finales del Cretácico antes de su deriva hacia el norte y su colisión con Asia. Las erupciones basálticas masivas que originaron las Deccan Traps involucraron posiblemente un volumen total de magma superior a $1 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ (Condie, 2001; Courtillot y Renne, 2003). La emisión de la mayor parte de este volumen ocurrió, además, en un tiempo geológicamente breve, probablemente alrededor de 1-2 millones de años (Courtillot, 1999; Hofmann et al., 2000) o incluso en menos de 750 ka (Schoene et al., 2015), empezando antes del límite K-T y acabando después. La Figura 1.5 muestra la extensión actual mínima de las Deccan Traps, así como una reconstrucción tentativa del patrón temporal del vulcanismo en relación con el límite K-T. Hay que resaltar que en la región de Anjar (India occidental) se han encontrado evidencias de impacto meteorítico en sedimentos intercalados entre distintas fases del vulcanismo responsable de las Deccan Traps (Bhandari et al., 1995, 1996; Courtillot et al., 2000), aunque estos resultados han sido discutidos posteriormente (Sant et al., 2003). En cualquier caso parece claro que dicho vulcanismo se inició antes del límite K-T, que el impacto finicretácico ocurrió después de su inicio y que el vulcanismo continuó un tiempo después del impacto. Por tanto, ambos

fenómenos, el vulcanismo masivo y el impacto meteorítico, se produjeron realmente en o alrededor del límite K-T, aunque sus escalas temporales establecen una clara diferencia entre ellos.

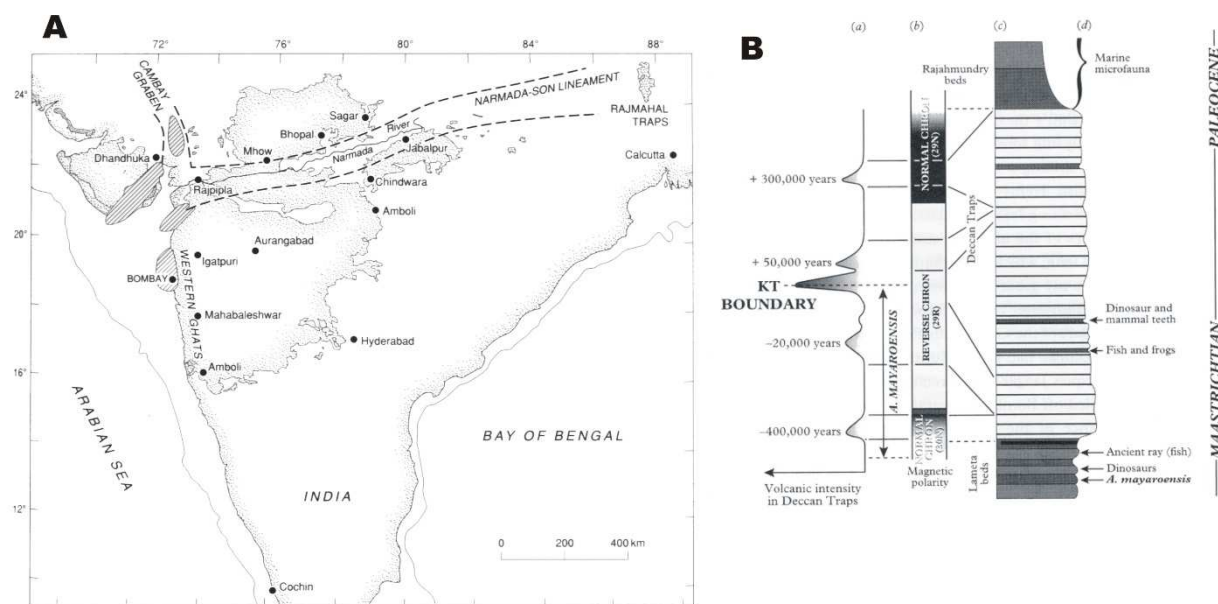


Figura 1.5. A) Extensión mínima actual de las Deccan Traps (modificado de Condie, 2001). B) Evolución de la intensidad del vulcanismo del Deccan y patrón temporal (a), polaridad magnética (b), columna estratigráfica simplificada con flujos de lava (blanco) y sedimentos (gris) (c) y fósiles clave (d) (modificado de Courtillot, 1999).

Los posibles efectos medioambientales de las emisiones volcánicas, tales como pulsos de enfriamiento causados por la emisión masiva de SO_2 y otros aerosoles o un calentamiento a largo plazo causado por la emisión de grandes cantidades de CO_2 , han sido propuestos como el mecanismo causante de las extinciones del límite K-T (ver Courtillot, 1999, para una discusión extensa de esta hipótesis). La conexión causal entre el vulcanismo masivo y las extinciones se ha propuesto no sólo para el límite K-T y las Deccan Traps, sino para otras extinciones masivas (Rampino y Stothers, 1988; Courtillot et al., 1996; Courtillot, 1999; Courtillot y Renne, 2003; Bond y Wignall, 2014). Por ejemplo, parece que la extinción del límite Pérmico-Triásico (P-T) fue coetánea con la formación de la gran provincia volcánica siberiana (Siberian Traps), con un volumen quizá superior a las Deccan Traps (Courtillot y Renne, 2003). Se ha propuesto también una relación estrecha entre las edades de varias extinciones, masivas o menores, y las edades de diversas provincias volcánicas. Dicha correlación (Figura 1.6) aún presenta problemas de datación y es por ello discutida, aunque de confirmarse resultaría claramente indicativa de alguna relación causal.

En cuanto a las consecuencias del impacto meteorítico finicretácico, además de la destrucción regional directa, se han propuesto: un pulso térmico intenso y el consiguiente desarrollo de incendios forestales globales; acidificación de las aguas oceánicas superficiales; reducción significativa de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre, por la inyección de polvo y/o aerosoles en la atmósfera, provocando un pulso frío y el cese total o parcial de la actividad fotosintética durante meses/años; un aumento a largo plazo de la temperatura media, como consecuencia de la inyección a la atmósfera de gran cantidad de vapor de agua y CO_2 vaporizado por el impacto en la plataforma calcárea de Yucatán; etc. Estos efectos podrían haber sido responsables de las extinciones del límite K-T.

Al igual que para el caso del vulcanismo masivo, también se ha propuesto que varias o todas las extinciones masivas pudieran ser el resultado de impactos extraterrestres de gran magnitud (p. ej. Rampino y Haggerty, 1996), aunque el único caso bien documentado y generalmente aceptado de impacto meteorítico

coincidente con una de las cinco grandes extinciones es, por el momento, precisamente el del límite K-T (ver p. ej. Hallam y Wignall, 1997; Kyte, 2002; Glass y Simonson, 2013). Algunos de los efectos medioambientales propuestos para el impacto finicretácico, fundamentalmente el pulso de enfriamiento a corto plazo y el calentamiento a largo plazo, son parecidos a las principales consecuencias propuestas para el vulcanismo masivo del Deccan, diferenciándose principalmente en la escala temporal, que abarcaría 1-2 millones de años en el caso del vulcanismo, probablemente con fases de distinta intensidad, y un solo pulso, prácticamente instantáneo, en el caso del impacto. De aquí surge la necesidad de obtener datos paleontológicos con gran resolución temporal si se quiere dilucidar la importancia relativa de ambos fenómenos como posibles causas de las extinciones del límite K-T.

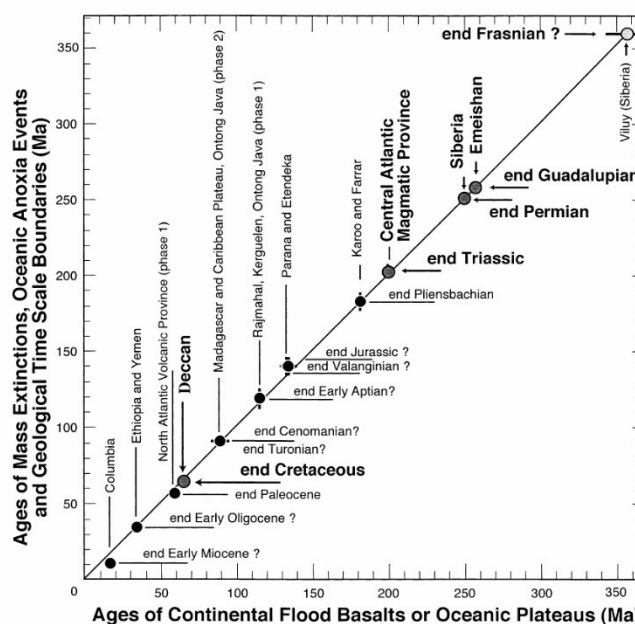


Figura 1.6. Correlación aparente entre extinciones masivas y grandes provincias volcánicas o LIPs (modificado de Courtillot y Renne, 2003).

Actualmente no existe consenso acerca de cuál de estos dos fenómenos, impacto o vulcanismo, o alguno de los otros mecanismos propuestos, causó las extinciones del límite K-T, o si fue la combinación de ellos (para una discusión ver Hallam y Wignall, 1997; Wignall, 2004; Renne et al., 2013; Schoene et al., 2015). No obstante, parece que los datos paleontológicos son consistentes con la extinción súbita de al menos parte de los taxones afectados y con cambios medioambientales abruptos, coincidiendo con la lámina de sedimentos rica en evidencias de impacto extraterrestre.

1.6. EL IMPACTO METEORÍTICO DEL LÍMITE K-T

Desde la publicación de los primeros análisis de iridio en la arcilla del límite K-T (Alvarez et al., 1980; Smit y Hertogen, 1980), numerosos estudios han documentado la presencia, en multitud de secciones sedimentarias, tanto marinas como continentales, de diversas huellas del impacto meteorítico finicretácico. Hay varios indicadores fundamentales, de carácter geoquímico, mineralógico y físico, que caracterizan la ocurrencia de impactos meteoríticos y que son susceptibles de quedar preservados en el registro estratigráfico, no solo en regiones cercanas o *proximales* al punto de impacto, sino también en zonas alejadas o *distales*. Si el impacto es de suficiente magnitud, como es el caso del sucedido en el límite K-T, puede dejar huellas globales. Estos indicadores o huellas reciben frecuentemente el nombre de *marcadores de impacto* y su estudio se ha desarrollado a menudo en paralelo a la investigación del límite K-T. Una revisión de los distintos marcadores de impacto puede encontrarse en Montanari y Koeberl (2000), Norton (2002), Kyte

(2002) y Glass y Simonson (2013). A continuación seguirá un breve resumen de los diferentes marcadores de impacto, basado en las referencias anteriores, y de su ocurrencia y distribución geográfica en sedimentos del límite K-T, siguiendo las revisiones de Smit (1999), Claeys et al. (2002) y Glass y Simonson (2013).

Uno de los marcadores más utilizados es la abundancia de elementos siderófilos, principalmente iridio y otros elementos del grupo del platino (PGE, *Platinum Group Elements*, formado por el Ru, Rh, Pd, Os, Pt e Ir) (Goderis et al., 2013). Otros siderófilos son el Au, Re, Ni, Co, Cr y por supuesto el Fe. La corteza terrestre se encuentra empobrecida en dichos elementos si se compara con la composición media del Sistema Solar o con la composición de los meteoritos condriticos. Esto es debido, principalmente, al proceso de diferenciación experimentado por la Tierra en sus primeras etapas, y por tanto a la migración de los elementos pesados (hierro, níquel y otros siderófilos) desde el manto hacia el centro para formar el núcleo. De estos elementos, el más utilizado como indicador de la presencia de material extraterrestre es el iridio, debido a su factor de empobrecimiento en la corteza respecto a los condritos (10^4). En la Figura 1.7 se puede observar la distribución paleogeográfica de las secciones sedimentarias del límite K-T donde se ha encontrado una anomalía positiva en la concentración de Ir. La información corresponde a la base de datos KTbase y ha sido analizada y publicada por Claeys et al. (2002), que hicieron una recopilación bibliográfica de toda la información posible sobre el límite K-T, encontrando 101 secciones donde se han hallado evidencias de impacto. Se aprecia que, exceptuando los datos de las secciones cercanas al cráter de Chicxulub, no parece haber relación entre la distancia al punto de impacto y la concentración de Ir. La baja concentración en las secciones del Golfo de México se debe probablemente a la dilución de la fracción extraterrestre en la gran cantidad de material terrestre movilizado y depositado en la región cercana al punto de impacto (Goderis et al., 2013).

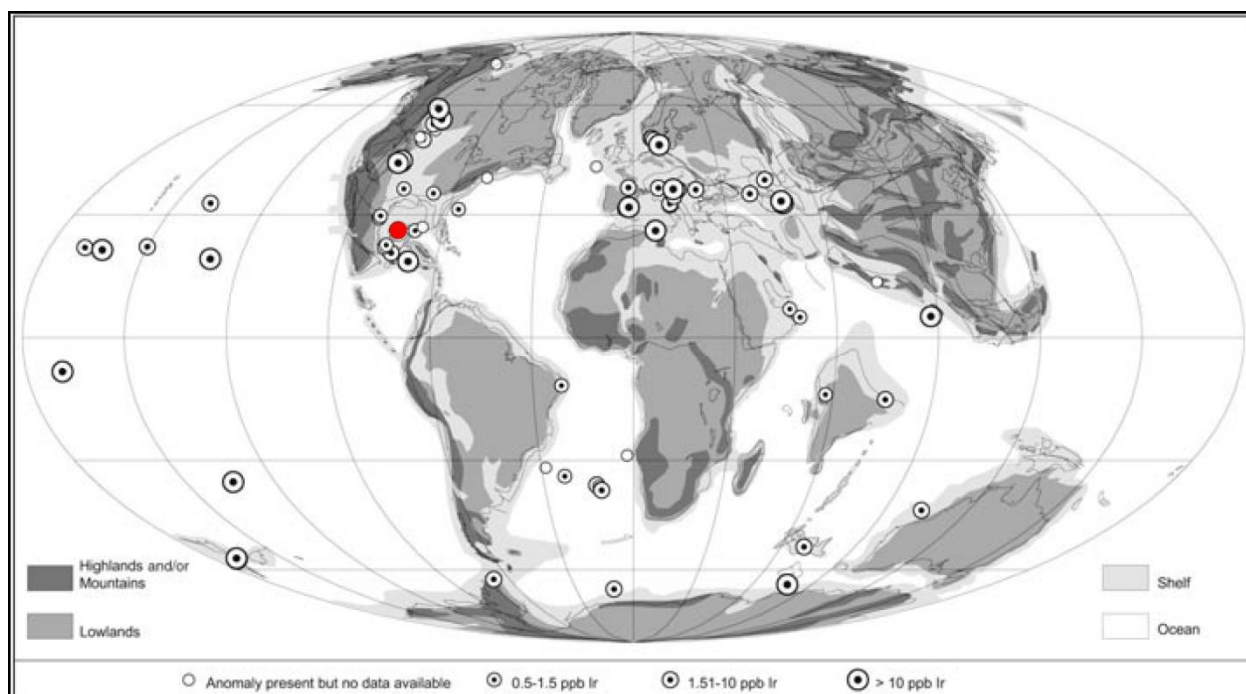


Figura 1.7. Distribución paleogeográfica de las secciones con anomalía de Ir confirmada en el límite K-T. Las secciones cercanas entre sí se han agrupado en un sólo punto. Los tamaños de los puntos indican las concentraciones medidas (en partes por billón, ppb). Un círculo rojo indica la posición del cráter de Chicxulub en Yucatán, México (modificado de Claeys et al., 2002).

La presencia de material extraterrestre en los sedimentos también puede ser detectada mediante análisis isotópicos, especialmente de los sistemas isotópicos del osmio (Re-Os), del helio y del cromo. El

primero de ellos se basa en la diferencia de valores del cociente $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ entre las rocas de la corteza terrestre y los meteoritos condriticos, producida por el enriquecimiento relativo de Re en las rocas de la corteza derivadas de la fusión de material mantélico. Este ^{187}Re decae a lo largo del tiempo para dar ^{187}Os , con lo cual el cociente anterior, mientras que se aproxima a la unidad en el caso de los condritos, que no han experimentado diferenciación por fusión parcial, alcanza valores hasta un orden de magnitud mayores en las rocas de la corteza (Turekian, 1982). La arcilla del límite K-T presenta valores del cociente $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ cercanos a la unidad y por tanto compatibles con la presencia de material meteorítico (Luck y Turekian, 1983). En cuanto al helio, el cociente $^3\text{He}/^4\text{He}$ es mucho mayor en las partículas de polvo interplanetario que en la corteza terrestre, debido a su exposición al viento solar y a su elevada superficie en relación a su volumen, que las hace susceptibles de acumular mayores cantidades del ^3He implantado por el viento solar. Gran parte de este ^3He sobrevive a la entrada atmosférica de las partículas de polvo interplanetario y va almacenándose en los sedimentos, donde queda preservado, especialmente en sedimentos marinos profundos. Por el contrario, otros cuerpos extraterrestres grandes no están enriquecidos en ^3He . Así, suponiendo una tasa de sedimentación constante, el cociente $^3\text{He}/^4\text{He}$ sirve como trazador de la tasa de acumulación de polvo interplanetario en los sedimentos. Si por el contrario se supone que el ritmo de incorporación de polvo interplanetario es constante, el cociente puede utilizarse para estimar la tasa de acumulación de los sedimentos. Este método ha servido para documentar la ocurrencia de una lluvia de cometas a finales del Eoceno, donde aparecen simultáneamente altos valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ durante un periodo de ~ 2 Ma, varios horizontes con enriquecimiento de iridio, cuarzo con PDFs y espinelas ricas en níquel, además de la existencia de cráteres de impacto en Popigai (Siberia) y Chesapeake (Norteamérica) con edades compatibles (Farley et al., 1998; Montanari et al., 1993; Clymer et al., 1996; Pierrard et al., 1998; Bottomley et al., 1997; Koeberl et al., 1996). En el caso del límite K-T, sin embargo, no se han detectado incrementos en la tasa de acumulación de polvo interplanetario, por lo que el resto de marcadores de impacto que sí aparecen tienen que ser interpretados como procedentes de un evento aislado y no de una lluvia de cometas (Mukhopadhyay et al., 2001a, b). El tercero de los sistemas isotópicos es el del cromo. En este caso, el cociente $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ en el material terrestre es distinto que en los meteoritos (Lungmair y Shukolyukov, 1998). Esto se debe a que la Tierra se homogeneizó mucho después de que todo el ^{53}Mn (vida media de 3.7 Ma) presente en la nebulosa solar primitiva hubiese decaído a ^{53}Cr , y al hecho de que la distribución de ^{53}Mn no era homogénea en todo el Sistema Solar. A diferencia del sistema Re-Os, que en principio no permite distinguir definitivamente entre material del manto terrestre y material meteorítico, el sistema del Cr sí permite una caracterización unívoca del material meteorítico. En la arcilla del límite K-T en Caravaca (España), Bidart (Francia) y Stevns Klint (Dinamarca) se ha detectado una clara anomalía en el cociente $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ que, junto con la abundancia de ^{54}Cr , indica la presencia de material meteorítico con una composición isotópica indistinguible de la de los condritos carbonáceos (Shukolyukov y Lungmair, 1998; Quitté et al., 2003, 2007; Trinquier et al., 2006).

Otro marcador de impacto de gran importancia es la presencia de fases minerales con evidencias de metamorfismo de choque (*shock metamorphism*), por ejemplo: la aparición de polimorfos de alta presión de distintos minerales, como la coesita o la estishovita en el caso del cuarzo, o la ringwoodita en el caso del olivino; la presencia de vidrios diapléticos, formados por isotropización en estado sólido; la formación de microdiamantes de impacto a partir de rocas ricas en carbono; o la aparición de fundidos minerales de impacto. De entre este tipo de marcadores cabe destacar la presencia de granos minerales, principalmente de cuarzo, con estructuras de deformación plana (PDF, *Planar Deformation Features*). Dichas estructuras consisten en conjuntos paralelos de láminas muy planas con anchuras $<1-3$ micras donde la estructura cristalina ha sido sustituida por material amorfo (sílice amorfa en el caso del cuarzo). Estas estructuras de deformación, que presentan orientaciones características respecto a los ejes cristalográficos, se forman por el paso de una onda de choque de alta presión (por encima de 5-10 GPa) a través del mineral y son distinguibles de las estructuras superficialmente parecidas causadas en ambientes tectónicos de menor

presión. En el límite K-T se han hallado varios de estos indicadores de metamorfismo de choque. Por ejemplo, la Figura 1.8 muestra la distribución paleogeográfica de secciones con presencia de granos de cuarzo con PDFs. En este caso, y al contrario que en el caso del Ir, sí hay un cierto patrón en la distribución geográfica del tamaño máximo de los granos con PDFs: en general, se encuentran tamaños mayores cerca del cráter, especialmente en el interior de Norteamérica, y aparentemente también en el Pacífico, al oeste del cráter, mientras que al este los tamaños parecen menores. Una cierta correlación negativa con la distancia es esperable, debido a que los granos de cuarzo con PDFs proceden de las rocas terrestres afectadas por el impacto (*target rocks*) y a que los granos menores adquieren mayores velocidades balísticas y tienen más facilidad para alcanzar capas altas de la atmósfera y ser distribuidos lejos del punto de impacto. En cuanto a la aparente asimetría este-oeste, se han propuesto como posibles explicaciones tanto la rotación de la Tierra (Alvarez et al., 1995) como un impacto oblicuo procedente del sureste (Schultz y D'Hondt, 1996). No obstante, un estudio sistemático más reciente (Morgan et al., 2006a), aunque confirma una correlación negativa entre la distancia a Chicxulub y la abundancia, el tamaño medio y el tamaño máximo de los granos de cuarzo con PDFs, no confirma la asimetría este-oeste indicada por Claey's et al. (2002). Por el contrario, Morgan et al. (2006a) encuentran una distribución simétrica alrededor de Chicxulub, y por tanto no compatible con un impacto oblicuo de bajo ángulo. Esta discrepancia se debe, con toda probabilidad, al hecho de que los datos empleados por Claey's et al. (2002) proceden de muy diversas fuentes, cada una de las cuales aplica una metodología y un protocolo de tratamiento de las muestras distintos, con lo que la intercomparación es problemática (como los propios autores reconocen en su trabajo). Los datos de Morgan et al. (2006a) han sido obtenidos usando los mismos protocolos y metodología, por lo que la intercomparación es mucho más fiable.

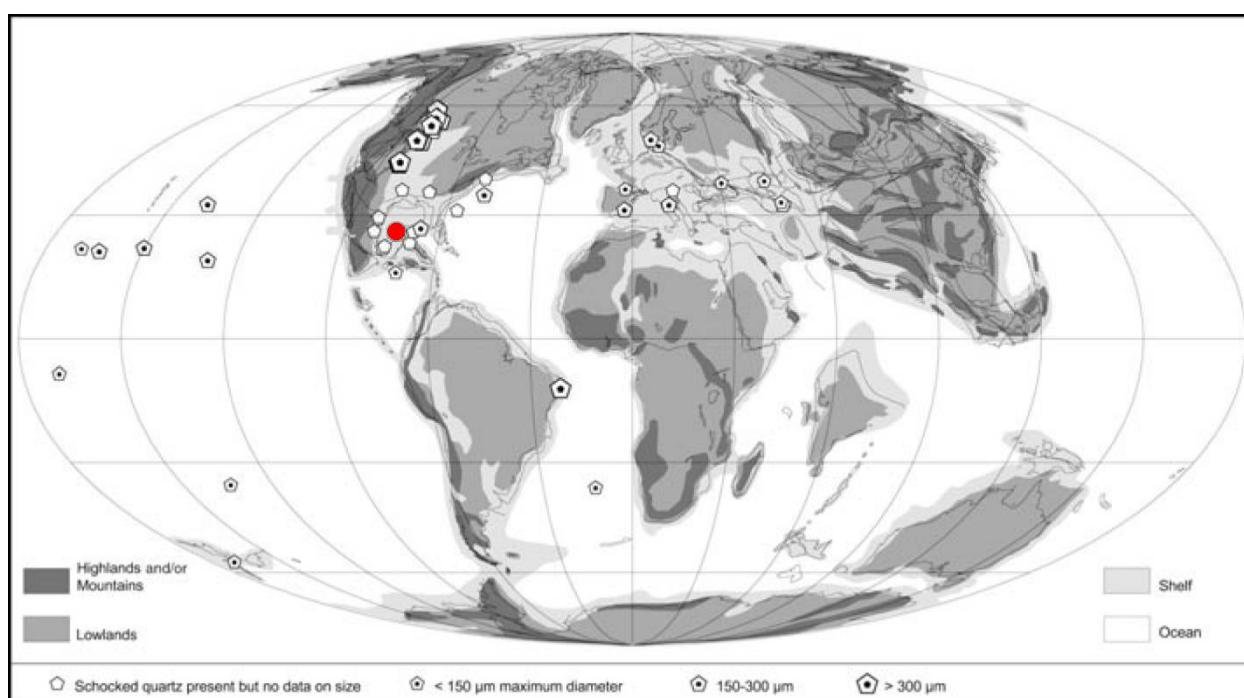


Figura 1.8. Distribución paleogeográfica de las secciones del límite K-T donde se han hallado granos de cuarzo con PDFs. Las secciones cercanas entre sí se han agrupado en un sólo punto. Los tamaños de los símbolos indican los tamaños máximos de dichos granos. El círculo rojo marca la posición del cráter de Chicxulub (modificado de Claey's et al., 2002).

La presencia de tektitas, microtektitas y microkrystitas es otra evidencia física de impacto. Las dos primeras categorías, que se diferencian únicamente por el tamaño (<1 mm para las microtektitas), consisten en cuerpos redondeados, generalmente esferoidales pero también con forma de lágrima, de dos gotas pegadas, etc., formados por el enfriamiento muy rápido (*quenching*) de material fundido producido por un

impacto de alta velocidad. Dada la velocidad de enfriamiento, tienen textura vítrea. Por el contrario, las microkrystitas, aunque de origen similar, se forman por enfriamiento algo menos rápido, permitiendo la formación de texturas cristalinas (Glass y Burns, 1988). Además de las tektitas y microtektitas en sentido estricto, hay otros tipos de vidrios de impacto que no se clasifican formalmente dentro de esas dos categorías pero que a menudo aparecen englobados en ellas en la literatura. Las (micro-) tektitas propiamente dichas se forman principalmente a partir de material de la corteza terrestre y por tanto contienen poco material meteorítico, tienen muy bajo contenido en agua y alto contenido en lechatelierita (forma amorfa del cuarzo), son químicamente homogéneas y aparecen en regiones distales al cráter de origen y geográficamente extensas, nunca en las brechas de impacto en o alrededor del propio cráter. Otros cuerpos vítreos producidos por un impacto pero que no cumplan estas características deben ser clasificados en la categoría más general de vidrios de impacto (Montanari y Koeberl, 2000; Glass y Simonson, 2013). En numerosos afloramientos del límite K-T se han encontrado vidrios de impacto y sus productos de alteración diagenética (Sigurdsson et al., 1991; Smit et al., 1992a; Smit, 1999; Glass y Simonson, 2013). En las secciones distales se encuentran también numerosas esférulas o microesférulas, a veces denominadas esferoides, de diferente composición, que son interpretadas como microkrystitas condensadas a partir del material producido por el impacto y posteriormente alteradas diagenéticamente (Smit y Klaver, 1981; Montanari et al., 1983; Smit y Kyte, 1984; Montanari, 1991; Smit, 1999; Kyte, 2002; Glass y Simonson, 2013). En algunas de estas microesférulas se han hallado núcleos preservados de material rico en carbono y en elementos del grupo del platino, que han sido interpretados como material meteorítico relicto (Martínez-Ruiz 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). En otras, se han hallado núcleos de clinopiroxeno, interpretado como material original, o texturas dendríticas interpretadas también como heredadas por el material de alteración que habría sustituido a núcleos de clinopiroxeno original (Smit et al., 1992b). En otro tipo de microesférulas, compuestas de esmectita y óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, se han documentado elevadas concentraciones de PGEs, así como la presencia de espinelas ricas en magnesio y níquel con estados de oxidación elevados, también denominadas magnesioferritas, cuya presencia constituye otro de los marcadores de impacto fundamentales. Estas espinelas, formadas a partir de material meteorítico, se han hallado en numerosas secciones del límite K-T (Smit y Kyte, 1984; Kyte y Smit, 1986; Robin et al., 1991, 1992; Kyte y Bostwick, 1995; Rocchia et al., 1996a; Glass y Simonson, 2013) y constituyen un marcador mucho más preciso, estratigráficamente, que otros indicadores geoquímicos como la abundancia de PGEs, dado que éstos pueden experimentar difusión química postdeposicional en los sedimentos antes de que éstos se compacten y pierdan su contenido en agua, mientras que las espinelas sólo pueden ser redistribuidas estratigráficamente por procesos mecánicos de bioturbación o redeposición. Dadas sus propiedades magnéticas, las espinelas ricas en magnesio y níquel del límite K-T son de importancia capital para el trabajo presentado en esta memoria. Por ello, se les dedicará un espacio propio en el siguiente capítulo.

Además de la distribución geográfica de los distintos marcadores de impacto hallados en el límite K-T, es igualmente importante considerar su distribución estratigráfica. En las secciones lejanas al cráter de impacto de Chicxulub los productos del impacto se encuentran concentrados en una fina lámina de sedimentos de matriz arcillosa, a menudo de tonos rojizos, de algunos milímetros de espesor. Esta lámina se ha denominado indistintamente *impact layer* (lámina de impacto), *ejecta layer* (lámina de eyecta), *K-T boundary layer* (lámina del límite K-T), *red clay layer* (lámina de arcilla roja), *fireball layer* (lámina de la bola de fuego) o incluso *magic layer* (lámina mágica). En el presente trabajo se utilizará la primera de estas formas: lámina de impacto. Esta lámina, además, se encuentra situada en la base de la capa arcillosa, de espesor centi- o decimétrico, descrita en el apartado 1.4 y denominada arcilla del límite K-T. Algunos de los marcadores de impacto, especialmente los de naturaleza química como la abundancia de iridio, tienen una anomalía que no está limitada a la lámina de impacto. Aunque el pico máximo de concentración sí se halla sistemáticamente en dicha lámina, se pueden detectar abundancias elevadas en los sedimentos supra e infra

yacentes. Esto se debe, probablemente, a efectos de difusión química, tiempo de residencia en las aguas marinas, bioturbación o redeposición. El límite K-T o base del Daniense ha sido situado por la Comisión Internacional de Estratigrafía en la base de la lámina de impacto presente en la sección estratotipo de El Kef (Molina et al., 2006). En las secciones cercanas al punto de impacto la situación estratigráfica es mucho más compleja. A menudo aparece una capa, de espesor variable, formada por los productos de alteración de los eyecta proximales, procedentes principalmente del material terrestre excavado por el impacto. También se pueden encontrar paquetes siliciclásticos producidos por la movilización y deposición de cantidades masivas de material terrestre, ya sea por causa de los tsunamis o del colapso gravitacional de sedimentos de los márgenes continentales que debió provocar el impacto en Yucatán. Por último, en las secciones cercanas también pueden encontrarse capas de material más fino enriquecidas en componentes meteoríticos, habitualmente encima de los paquetes anteriores y desacopladas de ellos. Todo esto se tratará ampliamente a lo largo del presente trabajo, en especial en los capítulos y los apartados dedicados a la descripción de las secciones sedimentarias muestreadas y analizadas. De todos modos, una revisión general de este tema puede encontrarse en Smit (1999), Claeys et al. (2002) y Glass y Simonson (2013).

La mayoría de los marcadores de impacto que se han documentado en el límite K-T se encontraron por primera vez durante los años 80, cuando todavía no se disponía de información acerca de la posible localización del punto de impacto. La ausencia de cráter fue esgrimida por los críticos de la hipótesis de impacto como prueba en contra (Officer y Drake, 1985). No obstante, había que considerar la alta probabilidad de un impacto oceánico, con las consiguientes implicaciones sobre la posibilidad de que la estructura de impacto hubiese sido destruida por la subducción o permaneciese oculta bajo los sedimentos marinos profundos. El descubrimiento de abundantes granos de cuarzo con PDFs en el límite K-T, sin embargo, apuntaba a un impacto sobre corteza continental, con lo que la ausencia de cráter sí suponía un problema grave y se emprendieron esfuerzos importantes para encontrarlo y también para datar con precisión estructuras de impacto ya conocidas y con edades generales en principio compatibles con el límite K-T (cráteres de impacto de Kara, en Rusia, y Manson, en Estados Unidos). Tras un examen detallado, estas estructuras resultaron tener edades diferentes y diámetros demasiado pequeños. Dadas las estimaciones del diámetro del meteorito responsable del impacto del límite K-T (~10 km) basadas en la cantidad de iridio distribuida globalmente, se esperaba un cráter de impacto de 100-200 km de diámetro. Además, la distribución de los minerales con rasgos de metamorfismo de choque y la existencia de depósitos con características propias de depósitos proximales en torno al Golfo de México condujeron a proponer un impacto en Centroamérica (Hildebrand y Boynton, 1990).

A principios de la década de los 90 se produjo la identificación del cráter producido por el impacto finicretácico: el cráter de Chicxulub, con centro cercano a la población de Puerto Chicxulub, en la península de Yucatán, México. La historia completa de este descubrimiento puede encontrarse en Verschuur (1996). Ya a principios de los años 50 los estudios geofísicos desarrollados por Pemex (Petróleos Mexicanos) habían descubierto la presencia de una anomalía gravimétrica circular de alrededor de 180 km de diámetro en la plataforma calcárea de Yucatán, la mitad de ella en tierra y la otra mitad bajo el mar. Durante los años 50 y 60, se realizaron varias perforaciones en los sedimentos que cubren dicha estructura, recuperándose, a más de 1 km de profundidad, muestras de roca que fueron clasificadas en su momento como brechas y fundidos volcánicos de composición andesítica. La estructura fue clasificada como volcánica, a pesar de que en la región no había signo alguno de vulcanismo. La primera persona que parece haber deducido que se trataba de un cráter de impacto fue Robert Baltosser (que entonces trabajaba para *Seismographic Service Corp.*, EEUU), al ser consultado por Pemex acerca de la anomalía gravimétrica. No obstante, su sugerencia no tuvo ninguna incidencia y por motivos de confidencialidad empresarial no pudo publicar nada. A finales de los 70, Glen Penfield fue contratado por Pemex para la realización de vuelos aeromagnéticos en la zona de Yucatán,

descubriendo la presencia de una anomalía magnética intensa y circular de 80-90 km de diámetro, que resultó coincidir con el centro de la anomalía gravimétrica ya conocida. Penfield, igual que Baltosser con anterioridad, dedujo que se trataba de un cráter de impacto enterrado bajo centenares de metros de sedimentos calcáreos. Con el permiso de Pemex, estos resultados fueron presentados en 1981 en el congreso anual de la *Society of Exploration Geophysicists* en Los Ángeles (Penfield y Camargo, 1981), donde Penfield y Camargo sugerían también que el cráter de impacto de Yucatán estaba conectado con el límite K-T. Aunque su presentación tuvo cierta publicidad en la prensa, fue ignorada por la corriente principal de investigadores dedicados al estudio del límite K-T. No fue sino a principios de los años 90 cuando Allan Hildebrand, del Servicio Geológico de Canadá, entró en contacto con Penfield y tuvo noticia de la estructura de Yucatán. En colaboración con varios investigadores, reexaminaron la estructura de Chicxulub, combinando datos tanto geofísicos en superficie como petrológicos en los núcleos de material procedente de las perforaciones de Pemex que habían podido localizar y recuperar (Hildebrand et al., 1991). Estos autores concluyeron que Chicxulub era, efectivamente, un cráter de impacto complejo, con tres anillos circulares concéntricos (*peak-ring crater*), y estimaron un tamaño de 180-200 km, coherente con el cráter esperado para un meteorito de ~10 km. El trabajo posterior de Sharpton et al. (1993), con resultados de una nueva campaña de gravimetría y de nuevos estudios del material perforado, apuntó la posibilidad de que existiera un cuarto anillo concéntrico más exterior a los previamente identificados, en cuyo caso la estructura de impacto tendría un diámetro de alrededor de 300 km.

Desde estos primeros trabajos se han desarrollado diferentes campañas de medidas gravimétricas, magnéticas y sísmicas, así como estudios detallados de la topografía y de la distribución en superficie de los denominados cenotes (zonas de subsidencia/disolución en el karst con acumulación de agua), además de diversas perforaciones y examen de las muestras recuperadas (ver p. ej. Morgan et al., 2002, Gulick et al., 2013, Morgan y Rebolledo-Vieyra, 2013). Todos estos datos han conducido a varios modelos distintos de la estructura del cráter, con dos interpretaciones distintas acerca de su tamaño. Según una de ellas (Sharpton et al., 1993; Pope et al., 1996) el cráter de Chicxulub tendría un diámetro de 250-300 km. Según la otra, que ha ganado terreno a medida que se han obtenido más datos geofísicos, el diámetro sería en cambio de 180-200 km (Hildebrand et al., 1991; Pilkington et al., 1994; Hildebrand et al., 1995; Morgan et al., 1997, 2005, 2006b; Gulick et al., 2013). La divergencia de modelos se debe a varios factores: el problema de la no unicidad de soluciones para la inversión de datos geofísicos; la relativa escasez de datos sobre las propiedades físicas de los materiales implicados, pues no existen perforaciones suficientes y suficientemente profundas; y la incompleta comprensión de los procesos de formación de cráteres complejos, especialmente de cuencas de impacto multi-anillo (*multiring impact basins*) y de cráteres con anillo central (*peak-ring craters*), entre los cuales se encontraría Chicxulub. Esto último hace que sea difícil relacionar los datos geofísicos con las posibles estructuras físicas (escarpes, fallas, yuxtaposición de distintas unidades litológicas con diferencias de densidad, etc.) originadas por el impacto y preservadas debajo de los sedimentos terciarios. De cualquier modo, donde parece que se está alcanzado cierto consenso es en el tamaño de la llamada cavidad transitoria (*transient cavity*), es decir el volumen máximo excavado durante la formación del cráter, que luego presentará una forma diferente debido a los procesos de rebote (*rebound*), colapso gravitacional y deposición de eyecta. El diámetro de esta cavidad se estima entre 50 y 110 km (Morgan et al., 1997, 2002; Gulick et al., 2013).

La conexión del cráter de Chicxulub con el impacto del límite K-T está muy bien establecida en la actualidad. Las dataciones radiométricas directas de las brechas y fundidos de impacto recuperadas en las perforaciones del cráter son indistinguibles de las de los vidrios de impacto hallados en distintas secciones del límite K-T (Swisher, et al., 1992; Sharpton et al., 1992; Renne et al., 2013). Además, estudios geoquímicos detallados indican que ambos materiales proceden de la misma fuente (Hildebrand et al., 1991; Sigurdsson

et al., 1991; Sharpton et al., 1992; Kring y Boynton, 1992). También se han datado zircones encontrados en la lámina de impacto del límite K-T y otros presentes en las brechas de impacto de Chicxulub, obteniéndose edades consistentes correspondientes a la edad del basamento continental pan-africano de la plataforma de Yucatán que fue excavado por el impacto de Chicxulub (Krogh et al., 1993). Igualmente, las dataciones bioestratigráficas del cráter a partir de los materiales perforados (que incluyen los sedimentos calcáreos terciarios depositados tras la formación del cráter y bajo los cuales se encuentra actualmente enterrado), así como la bioestratigrafía detallada de los depósitos proximales, indican que el impacto de Chicxulub se produjo en el límite K-T (Arz et al., 2004; Arenillas et al., 2006). Por último, los datos magnetoestratigráficos obtenidos a partir del material perforado indican compatibilidad de edades entre el cráter de Chicxulub y el límite K-T (Sharpton et al., 1992; Urrutia-Fucugauchi et al., 1994; Rebolledo-Vieyra y Urrutia-Fucugauchi, 2006), que se sitúa en el magnetocrón C29R (Cande y Kent, 1995).

Acerca de la naturaleza del cuerpo extraterrestre responsable del impacto del límite K-T y del cráter de Chicxulub, diferentes líneas de evidencia apuntan a un asteroide de tipo condritico, y particularmente a un condrito carbonáceo. En primer lugar, las abundancias relativas inter-elementales de distintos elementos químicos, incluyendo los PGEs y las tierras raras (REE, *Rare Earth Elements*), en la lámina de impacto presentan un patrón condritico (Alvarez et al., 1980; Ganapathy, 1980; Smit y ten Kate, 1982; Martínez-Ruiz et al., 2006). También, como se ha descrito más arriba, los isótopos del cromo indican que el material precursor de la fracción meteorítica en la lámina de impacto procede de un condrito carbonáceo (Shukolyukov y Lungmair, 1998; Quitté et al., 2003, 2007; Trinquier et al., 2006). Otras evidencias en esta línea son la composición de algunos núcleos de material meteorítico relicto hallados en microkrystitas del límite K-T, correspondiendo en algunos casos a clinopiroxeno (Smit et al., 1992 b) y por tanto a un precursor máfico/ultramáfico compatible con una naturaleza condritica, mientras que en otros casos se trata de núcleos ricos en carbono (Martínez-Ruiz 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997), compatibles con un condrito carbonáceo. También, Kyte (1998) informó de la recuperación de un posible fragmento meteorítico fósil de 2.5 mm en sedimentos del límite K-T del sitio DSDP (*Deep Sea Drilling Project*) 576, en el Pacífico norte. Aunque dicho fragmento presentaba signos de alteración, los análisis apuntaron a una composición original del tipo condrito carbonáceo.

Bottke et al. (2007) propusieron que el cuerpo responsable del impacto de Chicxulub podría haber sido un condrito carbonáceo de la familia de asteroides de Baptistina. Esta familia comprende varios miles de objetos en la región más interna del cinturón de asteroides principal y se solapa parcialmente con las familias de Vesta y Flora. El miembro más importante es el asteroide (298) Baptistina, con un tamaño de ~40 km y con una órbita cuyo semieje mayor mide 2.26 unidades astronómicas. Las características espectroscópicas de Baptistina y su familia asociada son compatibles con los condritos carbonáceos. Además, en la región donde se encuentra la familia se hallan también las resonancias orbitales 7:2 y 5:9 con Júpiter y Marte, respectivamente, que a lo largo del tiempo han debido ir modificando los parámetros orbitales de múltiples objetos de la familia, lanzándolos hacia el Sistema Solar exterior o hacia la región de los planetas terrestres.

La modelización llevada a cabo por Bottke et al. (2007) de la evolución temporal de los parámetros orbitales de la familia, teniendo en cuenta tanto sus características actuales como los efectos Yarkovsky (emisión anisotrópica de radiación térmica) y YORP (efecto Yarkovsky de 2º orden), así como la evolución por colisiones entre cuerpos de la familia y los efectos de las resonancias mencionadas, arroja resultados interesantes: primero, son compatibles con un origen de la familia de Baptistina a partir de la fragmentación por colisión de un cuerpo precursor de ~170 km de diámetro, hace 160 +30/-20 Ma; segundo, los objetos procedentes de esta familia y lanzados hacia el Sistema Solar interno pueden ser responsables del

incremento en la tasa de impactos meteoríticos contra la superficie terrestre propuesto para los últimos ~ 100 Ma (McEwen et al., 1997; Shoemaker, 1998); y tercero, estadísticamente es altamente probable que dicha familia haya producido cuerpos en órbitas con posibilidades de colisión con el sistema Tierra-Luna con el tamaño requerido para originar el cráter de Chicxulub. Según la modelización, la evolución de la familia de Baptistina sería responsable del impacto contra la Tierra de 1 ± 1 objetos >10 km, 6 ± 2 objetos >5 km y 200 ± 60 objetos >1 km durante los últimos 160 Ma. Comparando estas cifras con la modelización de los impactos de fondo de asteroides procedentes del cinturón de asteroides principal, con 1 impacto >10 km de tipo condrito carbonáceo esperado cada 3500 Ma, Bottke et al. (2007) concluyen que la probabilidad de que el cuerpo responsable del impacto finicretácico tenga su origen en la familia de asteroides de Baptistina es aproximadamente del 90%.

Posteriormente, Masiero et al. (2011) publicaron los resultados preliminares de un estudio sobre las propiedades orbitales, diámetros y albedos de más de 100 000 cuerpos del cinturón de asteroides principal, incluida la familia de Baptistina, realizado con el satélite WISE (*Wide-field Infrared Survey Explorer*). Según estos nuevos datos, el albedo de los miembros de la familia es bastante superior al utilizado por Bottke et al. (2007); con los nuevos valores, y usando la propia modelización de Bottke et al. (2007), Masiero et al. (2011) dedujeron que el origen de la familia a partir de un impacto en el cinturón de asteroides tendría una edad de ~ 80 Ma, la mitad que la deducida por Bottke et al. (2007). Esto implicaría que las probabilidades de que un miembro de ~ 10 km de dicha familia haya impactado contra la Tierra son mucho más bajas que las propuestas por Bottke et al. (2007), arrojando dudas sobre la identificación del meteorito del límite K-T como un miembro de la familia de Baptistina.

A pesar de esta crítica inicial a los resultados de Bottke et al. (2007) (que, dicho sea de paso, fue espectacular y prematuramente publicitada en diversos medios de comunicación no científicos, que no suelen detenerse a sopesar las sutilezas e incertidumbres de la discusión científica), posteriormente Masiero et al. (2012) realizaron una nueva simulación más realista de la evolución dinámica de la familia de Baptistina, usando los datos actualizados proporcionados por WISE y teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre, concluyendo que, a falta de datos más precisos sobre las propiedades físicas de los objetos de la familia, su origen a partir de un impacto en el cinturón de asteroides no se puede fechar con gran precisión, obteniendo una edad comprendida entre 140 y 320 Ma (compatible con la de Bottke et al., 2007). Esta revisión de la edad y de la evolución de la familia amplía la incertidumbre sobre la posibilidad de que el cuerpo responsable del impacto del límite K-T proceda realmente de la familia de Baptistina, aunque el nuevo rango de edades es ciertamente compatible con las conclusiones previas de Bottke et al. (2007).

Recientemente Jolley et al. (2010) han propuesto que el cráter de impacto de Boltysh, en Ucrania, de 24 km de diámetro, corresponde a un impacto meteorítico ocurrido entre 2 y 5 ka antes del impacto de Chicxulub. Aunque el tamaño relativamente pequeño de este impacto implica que posiblemente no tuvo consecuencias globales, si se confirma esta propuesta habría que plantearse la posibilidad de una lluvia o concatenación de impactos meteoríticos de diferentes magnitudes en torno al límite K-T. Los mecanismos responsables no están claros, aunque algunas posibilidades serían el efecto de alguna resonancia orbital, presumiblemente con Júpiter, en el cinturón de asteroides principal, o el viaje en trayectorias orbitales parecidas de varios cuerpos formados durante la fragmentación de algún cuerpo mayor en el cinturón de asteroides, en consonancia con el trabajo de Bottke et al. (2007). Sin perjuicio de esta posibilidad, las evidencias del registro estratigráfico apuntan muy claramente a un solo evento de impacto meteorítico con consecuencias globales en el límite K-T, responsable de la deposición de la única lámina de impacto claramente detectada en los sedimentos de todo el globo y, según todas las pruebas disponibles, de la formación de la estructura de impacto de Chicxulub.

CAPÍTULO 2:

**ANTECEDENTES:
FASES MAGNÉTICAS EN EL LÍMITE K-T**

2.1. MICROESFÉRULAS Y ESPINELAS RICAS EN MAGNESIO Y NÍQUEL

Antes de abordar los estudios previos que han hecho uso del magnetismo de rocas y otras técnicas para caracterizar las fases magnéticas presentes en la lámina de impacto del límite K-T, se profundizará en dos de los marcadores de impacto mencionados en la Introducción (apartado 1.6) que, por sus características magnéticas, tienen una especial importancia en el tema tratado en este trabajo. Dichos marcadores son: la presencia de microesférulas de óxidos de hierro, interpretadas como microkrystitas alteradas diagenéticamente, y la presencia de cristales de espinela rica en magnesio y níquel, con estados de oxidación muy elevados y diferentes composiciones o grados de substitución catiónica, dependiendo de la región geográfica donde se encuentren.

En la lámina de impacto del límite K-T se han hallado distintos tipos de cuerpos redondeados con morfologías esféricas, subesféricas, con forma de gota o lágrima, de dos gotas pegadas, o con formas discoidales (probablemente resultado del aplastamiento de cuerpos esféricos por efecto de la presión litostática de enterramiento). Dichos cuerpos, de tamaño variable dependiendo del tipo y de la sección en que se encuentren, han recibido distintos nombres en la literatura: esférulas, microesférulas, esferoides, etc. El primer trabajo en el que aparecen mencionadas es el de Smit y Klaver (1981), que describieron microesférulas de feldespatos potásico (sanidina) en la lámina de impacto de Caravaca (Murcia, España), con diámetros típicos de hasta varios cientos de μm . Debido a las texturas de enfriamiento rápido que presentaban las microesférulas (fibrorradiales y dendríticas), los autores propusieron un origen de alta temperatura, posiblemente a partir de material fundido por el impacto. Este tipo de esférulas se han hallado en un gran número de secciones, junto con cuerpos similares de distinta composición (Glass y Simonson, 2013). Por ejemplo, Montanari et al. (1983) describieron microesférulas de feldespatos potásico, de glauconita y de óxidos de hierro, halladas en las secciones de Caravaca, Petriccio y otras 17 secciones de los Apeninos italianos, Stevns Klint (Dinamarca) y el sitio DSDP 465A (Pacífico central). La aparición de un tipo u otro de esférulas, y sus proporciones relativas, varían de sección a sección, muy probablemente debido a diferencias en las condiciones e historias diagenéticas (Montanari et al., 1983; Montanari, 1991; Martínez-Ruiz et al., 1997). Todos estos tipos de microesférulas presentan indicios de haberse originado a partir del enfriamiento rápido (*quenching*) de material a alta temperatura. Aunque diversos autores han propuesto un origen puramente diagenético y no relacionado directamente con el impacto del límite K-T (ver por ejemplo Naslund et al., 1986; Izett, 1987), actualmente se tienen numerosas pruebas que avalan un origen de alta temperatura a partir de materiales producidos por el impacto de Chicxulub. No obstante, parece claro que la composición de los distintos tipos de esférulas no es original, sino que el material primordial ha sido alterado o reemplazado diagenéticamente, dando lugar a diferentes composiciones dependiendo del material de partida y de las condiciones diagenéticas locales (Montanari, 1991; Martínez-Ruiz et al., 1997). En algunas secciones, se han encontrado esférulas con núcleos de material original relicto, bien de clinopiroxeno (Smit et al., 1992b), bien de material rico en carbono y con concentraciones altas de elementos siderófilos (Martínez-Ruiz 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997).

Las microesférulas descritas en el párrafo anterior, sobre las que volveremos en breve, corresponden a la lámina de impacto de las secciones distales, y a la denominada *fireball layer* de las secciones del medio-oeste de Norteamérica. Además, en las secciones cercanas al cráter de Chicxulub (en torno al Golfo de México y en el medio-oeste de Norteamérica), se encuentran esférulas de mayor tamaño (hasta varios mm) y distinta composición (calcita, caolinita, goyazita, jarosita, esmectita, etc., dependiendo de la sección) (Izett, 1987; Smit et al., 1992 a; Pollastro y Bohor, 1993; Bohor y Glass, 1995; Smit, 1999, Claeys et al., 2002) (Figura 2.1). Estas esférulas se hallan concentradas en una capa basal, por encima de la cual puede aparecer o bien una capa de material fino rica en marcadores de impacto (iridio, cuarzos con

PDFs, microdiamantes de impacto, etc.), o bien paquetes siliciclásticos, en cuya parte superior aparece de nuevo una capa de material fino rica en la fracción meteorítica, equivalente a la lámina de impacto de espesor milimétrico que se observa en las secciones distales.

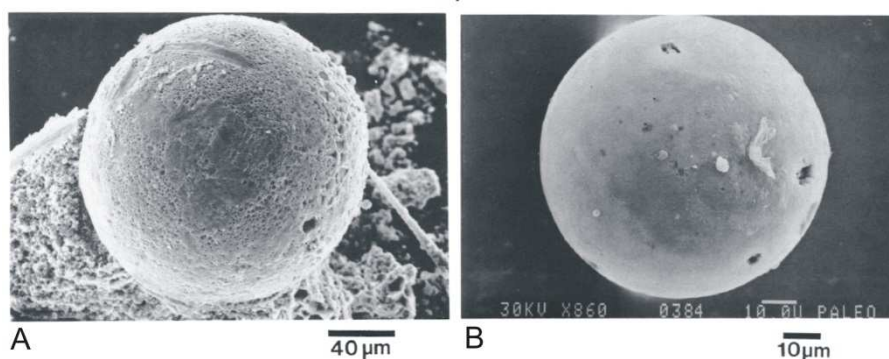


Figura 2.1. Imágenes SEM (Scanning Electron Microscope) de: A) esférula de caolinita de la capa basal del límite K-T en Brownie Butte (Montana); B) esférula de goyazita de la capa basal de Raton Basin (Colorado) (modificado de Pollastro y Bohor, 1993).

Esta naturaleza dual de la lámina de impacto en zonas cercanas al cráter de Chicxulub se explica con un modelo de distribución y deposición de los materiales producidos por el impacto como el que aparece en la Figura 2.2 (Pollastro y Bohor, 1993). Según este modelo, los eyecta proximales estarían formados principalmente por material terrestre excavado y fundido por el impacto, procedente tanto de la cubierta sedimentaria carbonática de la plataforma de Yucatán como, predominantemente, del basamento cristalino inferior. Este material sería lanzado en trayectorias balísticas de velocidad relativamente baja y depositado, mediante la denominada cortina de eyecta (*ejecta curtain*), para formar una capa de eyecta proximales (*ejecta blanket*), formada principalmente por esférulas de material fundido enfriado rápidamente, y por tanto con texturas vítreas. Una vez depositadas, estas esférulas experimentarían una alteración diagenética que modificaría su composición, dando lugar a distintos productos finales dependiendo de las condiciones. El reemplazamiento del material original podría ser completo, aunque en algunos casos se han encontrado núcleos inalterados de material vítreo original (Sigurdsson et al., 1991; Smit et al., 1992 a; Smit, 1999; Bauluz et al., 2000). Esta capa correspondería a la parte basal de la lámina de impacto en las secciones próximas al cráter de Chicxulub, y contendría una proporción muy baja o nula de material meteorítico.

La parte más energética del material producido por el impacto, compuesta por material meteorítico vaporizado y por una fracción de material terrestre, formaría una pluma de vapor de alta temperatura (*impact vapour plume*, también denominada a veces *fireball*; ver Osinski et al., 2013). Dicha pluma sobrepasaría las capas altas de la atmósfera y se distribuiría globalmente en torno a todo el planeta. El material transportado por la pluma se iría condensando y depositando poco a poco, originando una fina capa de eyecta enriquecida en la fracción meteorítica. Esta capa correspondería a la lámina de impacto de las secciones distales, y a las capas superiores ricas en material fino y en la fracción meteorítica que aparecen en las secciones proximales (la *fireball layer* del interior de Norteamérica). En resumen, se originarían dos campos de dispersión (*strewn fields*) distintos de esférulas producidas por el impacto: uno con distribución alrededor del cráter de Chicxulub, formado por los materiales terrestres excavados por el impacto, correspondiente a la capa de esférulas basal que aparece en las secciones alrededor del Golfo de México y en el interior de Norteamérica; y otro distribuido por todo el globo, formado por microesférulas condensadas a partir de una pluma de impacto enriquecida en material meteorítico, correspondiente a la lámina de impacto de las secciones distales, a la *fireball layer* de las secciones de Norteamérica y a las capas

finas superiores ricas en material extraterrestre encontradas en torno al Golfo de México (Pollastro y Bohor, 1993; Smit et al., 1992 b; Smit, 1999; Claeys et al., 2002). Este modelo, deducido de los datos empíricos, coincide en líneas generales con lo esperado a partir de la modelización teórica, numérica y experimental de los procesos de impacto (Melosh, 1989; Melosh y Vickery, 1991; Artemieva y Morgan, 2009).

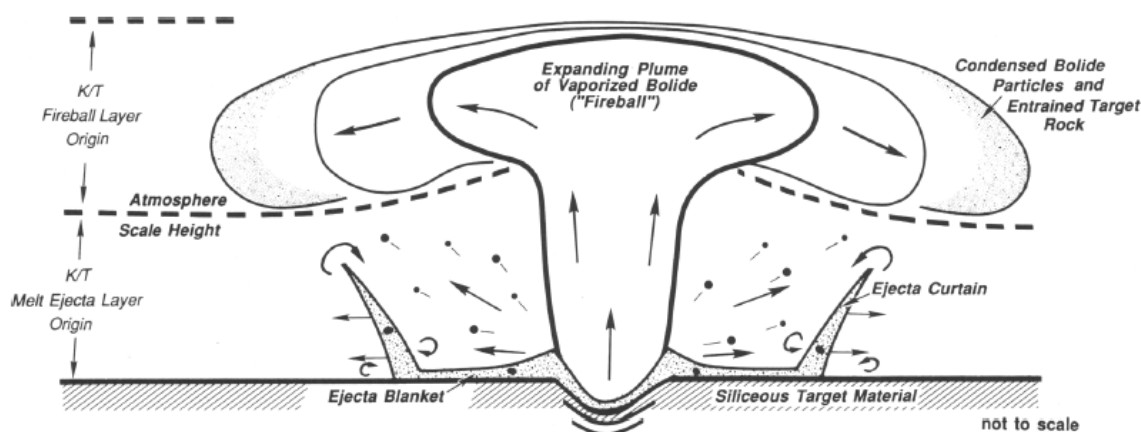


Figura 2.2. Modelo de distribución de eyecta por el impacto de Chicxulub (modificado de Pollastro y Bohor, 1993).

En cuanto a las microesférulas halladas en la lámina de impacto de las secciones distales, como se ha dicho anteriormente, presentan distintas composiciones. Las de mayor interés, en lo que atañe al trabajo recogido en la presente memoria, son las compuestas por óxidos de hierro. Aparecen descritas por primera vez en la literatura por Montanari et al. (1983), que recogen resultados sobre microesférulas magnéticas negras en la lámina de impacto de la sección de Petriccio y otras secciones italianas. En dicho artículo, las esférulas se mencionan como formadas por cristalitas de magnetita dispersos en una matriz rica en cuarzo, con contenidos en iridio superiores a los de la muestra total de la lámina de impacto. Smit y Kyte (1984) estudiaron las mismas microesférulas en Petriccio, además de en Furlo (Italia) y en la sección DSDP 577A (Shastky Rise, Pacífico Norte). Hallaron que los cristalitas de "magnetita" presentaban composiciones variables, siendo descritos de manera más exacta como miembros de la solución sólida de las espinelas. Estos cristalitas de espinela tenían tamaños de entre 1 y 50 μm , presentaban texturas dendríticas y esqueléticas de enfriamiento rápido, composiciones ricas en magnesio y níquel y pobres en cromo y titanio, y estaban asociadas a concentraciones elevadas de iridio. Por todo esto, fueron interpretadas como fases condensadas a partir de material meteorítico máfico/ultramáfico a alta temperatura, que preservaban tanto su composición como sus texturas originales. En cuanto a la matriz de las esférulas en las que se encontraban estas espinelas, los autores determinaron una composición rica en óxidos de hierro hidratados sin determinar y en arcillas.

En un estudio posterior, Montanari (1991) volvió a analizar exhaustivamente las microesférulas de 18 secciones italianas. Corrigiendo sus afirmaciones previas (Montanari et al., 1983), los análisis de la matriz arrojaron como resultado inequívoco que ésta estaba dominada por oxi-hidróxidos de hierro, principalmente goethita, aunque en el caso de la sección de Contessa la matriz estaba compuesta de hematites. Los análisis de los cristalitas de "magnetita" confirmaron los resultados de Smit y Kyte (1984): tenían composiciones propias de la serie de las espinelas, con alto contenido en magnesio, por lo que también se denominan magnesioferritas. Tenían también cantidades anómalamente elevadas de níquel, y relativamente bajas de cromo y titanio.

Martínez-Ruiz (1994) y Martínez-Ruiz et al. (1997) han descrito las microesférulas presentes en distintas secciones. Cabe destacar su estudio detallado de las esférulas de óxidos de hierro presentes en la lámina de impacto de la sección de Agost (Alicante, España) (ver Figura 2.3). Hallaron, por primera vez, que dichas esférulas, cuya composición está dominada por la goethita, presentan también texturas fibrorradiales y dendríticas, similares a las descritas en las esférulas de feldespato potásico de numerosas secciones. Esto indica un origen de alta temperatura para el material original de la matriz, y no sólo de las espinelas incluidas en ella. La sustitución posterior de dicho material por fases autigénicas, en este caso oxihidróxidos de hierro y principalmente goethita, ha preservado las texturas originales.

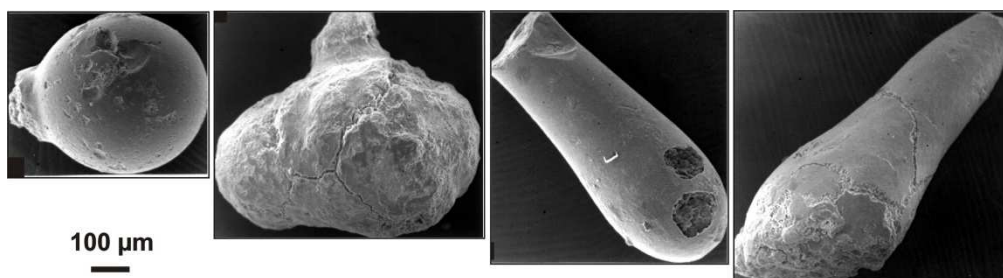


Figura 2.3. Imágenes SEM de microesférulas de óxidos de hierro (goethita) de la lámina de impacto de Agost (España). Obsérvense las distintas morfologías. (Modificado de Martínez-Ruiz, 1994, y Martínez-Ruiz et al., 1997).

Las microesférulas del límite K-T han sido descritas en muchas ocasiones como tektitas o microtektitas alteradas diagenéticamente. No obstante, como se recoge en la Introducción (apartado 1.6), las tektitas y microtektitas (que se distinguen simplemente por el tamaño, < 1 mm en el segundo caso) tienen, por definición, texturas vítreas, y no están enriquecidas en la fracción meteorítica. Por el contrario, muchas de las microesférulas halladas en la lámina de impacto del límite K-T preservan, o bien texturas relictas probablemente heredadas de fases cristalinas originales, o bien núcleos de clinopiroxeno originales, o bien cristallitos originales de espinelas de composición variada. Esto se observa igualmente para las microesférulas de impacto encontradas en sedimentos del Eoceno tardío (Glass et al., 1985; 1998; Glass y Burns, 1987; Glass y Koeberl, 1999). Por los motivos anteriores, Glass y Burns (1988) propusieron un nuevo término para denominar a las microesférulas de impacto con fases o texturas cristalinas: *microkrystitas* (*microkrystites* en inglés, del griego *krystalos*, o cristal). En caso de que algún día se hallen esférulas de impacto con tamaños superiores a 1 mm que preserven fases cristalinas originales, deberían denominarse *krystitas*, aunque por el momento todos los ejemplos encontrados corresponden a *microkrystitas*. Las microesférulas de óxidos de hierro del límite K-T son, por tanto, *microkrystitas* alteradas diagenéticamente que aún preservan texturas y fases minerales (los microcristales de espinelas níquelíferas) primordiales.

Desde su descubrimiento en el interior de las microesférulas de óxidos de hierro, las espinelas ricas en magnesio y níquel han atraído gran atención, dado que constituyen una de las pocas fases minerales meteoríticas probablemente originales, es decir formadas durante el evento de impacto a partir de material meteorítico, o al menos muy enriquecido en la fracción meteorítica, y preservadas de forma inalterada desde su deposición al final del Cretácico. Casi desde el principio se determinó que la composición de las espinelas es anómala, con elevadas proporciones de Mg y Ni, bajas cantidades de Cr y Ti, y estados muy oxidados (Smit y Kyte, 1984; Kyte y Smit, 1986; Bohor et al., 1986; Montanari, 1991). Además, presentan una elevada concentración de Ir. Todo esto las distingue de las espinelas terrestres, que usualmente presentan mayores cantidades de Cr y Ti, mucho menor proporción de Ni, y estados bajos de oxidación, dadas sus condiciones de formación en ambientes con valores bajos de fugacidad de oxígeno. Se propuso, por tanto, su origen a partir de material meteorítico fundido. Durante las últimas dos décadas,

diversos trabajos han profundizado en el estudio de estas espinelas ricas en magnesio y níquel (o magnesioferritas), confirmando su aparición en la lámina de impacto del límite K-T en numerosas secciones a lo largo de todo el globo y su origen a partir de material meteorítico (ver por ejemplo Robin et al., 1991; Zhou et al., 1991; Robin et al., 1993; Kyte y Bohor, 1995; Kyte y Bostwick, 1995; Rocchia et al., 1996a; Bohor, 1996; Robin y Rocchia, 1998). En la mayoría de los casos, los microcristales de espinelas niquelíferas se encuentran en el interior de las microesférulas de oxi-hidróxidos de hierro, aunque también hay secciones donde se hallan dispersos en la lámina de impacto. En cuanto a su formación, la hipótesis predominante (ver referencias anteriores) establece que se originaron por cristalización rápida en el interior de gotas de material fundido producidas por el impacto de Chicxulub. Actualmente existen dos hipótesis acerca de la formación de estas gotas de material fundido. Según la primera de ellas, se habrían formado por condensación a partir de la pluma de vapor de impacto (Kyte y Smit, 1986; Bohor et al., 1986; Ebel y Grossman, 2005). De acuerdo con la segunda, las gotas de fundido serían productos de ablación de fragmentos meteoríticos viajando a través de la atmósfera terrestre, rica en oxígeno (Robin et al., 1992; Gayraud et al., 1996). Las gotas estarían formadas parcial o totalmente (primera y segunda hipótesis, respectivamente) por material meteorítico. Una vez solidificadas y depositadas junto con otras fases para formar la lámina de impacto, estas microkrystitas habrían experimentado diversos grados y formas de alteración diagenética, dependiendo de las condiciones locales en cada ambiente sedimentario. En muchos casos, el material original de la matriz, probablemente de composición ultramáfica, acabaría siendo reemplazado por oxi-hidróxidos de hierro y arcillas, quedando en su interior los cristalitos de espinelas, más resistentes a la alteración. En otros casos, la diagénesis habría acabado por destruir completamente las microesférulas, y las espinelas, más resistentes, habrían acabado dispersas en la matriz fina de arcillas de la lámina de impacto.

Un aspecto importante concerniente a las espinelas ricas en níquel es su rango de variación composicional. En general, en una misma sección, hay diferencias de composición entre las espinelas de distintas microesférulas, aunque en el interior de cada microesférula la composición suele ser más homogénea. Geográficamente, también se observan variaciones de composición entre espinelas de secciones diferentes, tanto a gran escala como a escala regional (ver referencias anteriores). Como ejemplo, la Figura 2.4 recoge datos composicionales de diversas secciones del límite K-T, junto con espinelas encontradas en otras esférulas de material extraterrestre de sedimentos del Cenozoico. Estas variaciones composicionales son, probablemente, importantes a la hora de explicar el origen de las espinelas. Robin et al. (1992) y Gayraud et al. (1996) argumentan que las variaciones composicionales a escala regional, entre secciones no muy separadas entre sí, no son explicables con el modelo de condensación a partir del vapor de la pluma de impacto, que según ellos debería producir una mayor homogeneidad, al menos a escala regional. Por el contrario, según su razonamiento, si se acepta la hipótesis de ablación, las diferentes condiciones de entrada (o reentrada) en la atmósfera de los distintos fragmentos meteoríticos, así como la posible heterogeneidad inicial entre distintos fragmentos, explican mejor las variaciones regionales. No obstante, Ebel y Grossman (2005) realizaron una modelización del proceso de condensación a partir de una pluma de vapor de impacto, encontrando que las variaciones en las condiciones físicas de la pluma son capaces de originar diferencias de composición en las espinelas condensadas a partir de ella.

Quizá sea necesario mencionar explícitamente que el uso que se hace en la literatura sobre el límite K-T (y en este trabajo) de los términos “espinelas” o “magnesioferritas” tiene un sentido laxo, es decir, se emplean para englobar en un sólo término distintas composiciones dentro del grupo de óxidos correspondientes al conjunto de las series de solución sólida de las espinelas, y no se refieren

específicamente a los minerales espinela (fórmula MgAl_2O_4) o magnesioferrita (fórmula MgFe_2O_4), salvo que se indique lo contrario.

Como se verá más adelante, las dos fases descritas en este apartado (microesférulas de oxihidróxidos de hierro y espinelas níquelíferas) son factores de gran importancia para explicar las propiedades magnéticas del material de la lámina de impacto del límite K-T en las secciones distales al cráter de Chicxulub. De hecho, su carácter ferromagnético ha hecho que a menudo se empleen rutinas de extracción magnética para su separación de la muestra total y su análisis individualizado.

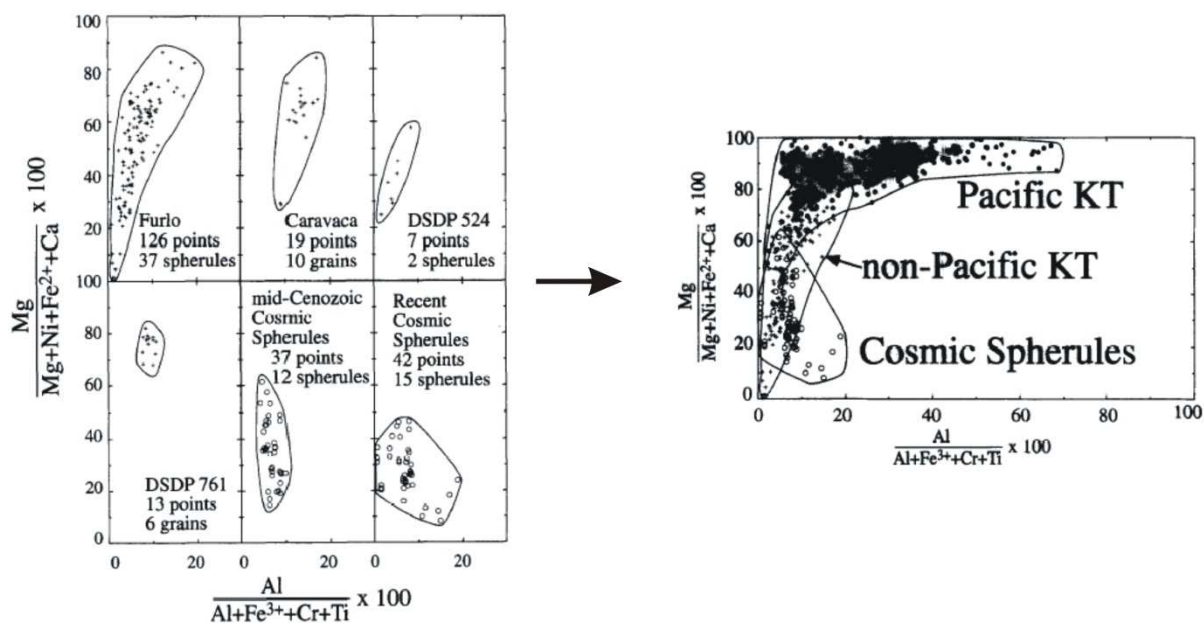


Figura 2.4. Variación composicional de las espinelas del límite K-T y de otras esférulas del Cenozoico (modificado de Kyte y Bostwick, 1995).

2.2. MAGNETISMO DE ROCAS EN EL LÍMITE K-T

La primera aplicación del magnetismo de rocas como herramienta en el estudio de las fases minerales preservadas en la lámina de impacto del límite K-T fue llevada a cabo por Worm y Banerjee (1987). Estos autores investigaron las propiedades magnéticas en la sección de Petriccio (Italia) y en cinco sitios del DSDP, cuatro de ellos en el Pacífico occidental y uno en el Índico al este de la India (ver Fig. 2.5). En las muestras procedentes de Petriccio los autores midieron diversos parámetros magnéticos tanto en la muestra total de la lámina de impacto como en un extracto de microesférulas de óxidos de hierro. Dichas microesférulas, correspondientes a las microkrystitas alteradas diagenéticamente descritas en el apartado anterior, fueron separadas de la arcilla de la lámina de impacto mediante técnicas magnéticas. El objetivo perseguido por los autores era examinar la posibilidad de utilizar parámetros magnéticos macroscópicos como trazadores de la abundancia de microesférulas magnéticas en la lámina de impacto. Así, mediante técnicas magnéticas no destructivas, se pretendía investigar la abundancia de microesférulas magnéticas en diversas secciones del límite K-T, obteniendo información acerca de su distribución geográfica y, potencialmente, acerca de la localización de su punto de origen (nótese que este trabajo fue realizado antes de que se identificase la estructura de impacto de Chicxulub y se la relacionase con el límite K-T).

La caracterización de las dos muestras de Petriccio condujo a los autores a concluir que la señal magnética de la muestra total podía ser explicada simplemente mediante dilución de las microesférulas, magnéticamente más intensas, en una matriz arcillosa menos intensa con algunas trazas de minerales de

alta coercitividad, como hematites o goethita, interpretados como productos de alteración. Las microesférulas presentaban un comportamiento multidominio y una coercitividad y temperatura de Curie compatibles con la magnetita. Los autores concluyeron que dichas propiedades se debían a las ferritas micrométricas incluidas en las microesférulas (las magnesioferritas o espinelas ricas en magnesio y níquel del apartado 2.1) y determinaron una composición próxima a la magnetita a partir de la temperatura de Curie. Los parámetros medidos en ambas muestras aparecen recogidos en la Tabla 2.1.

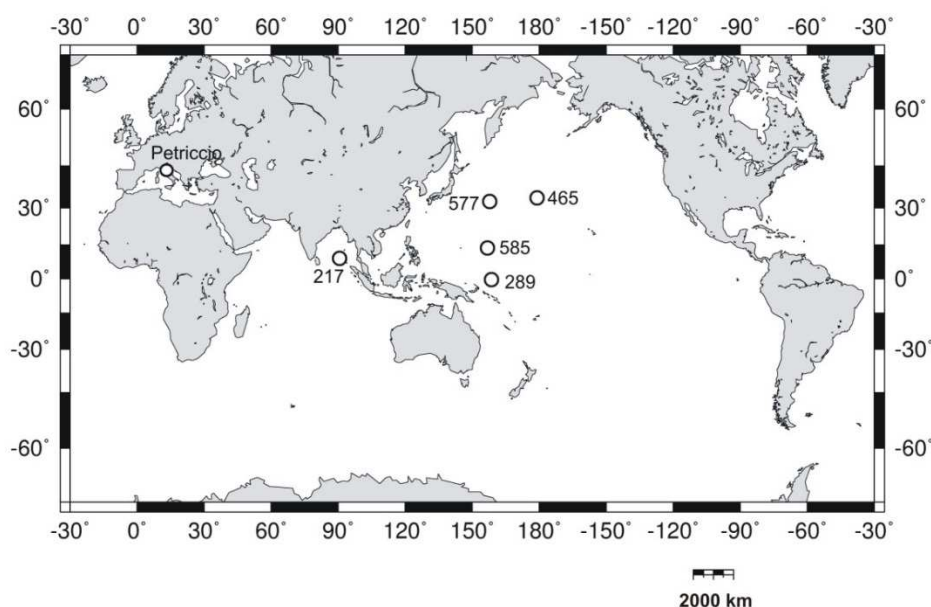


Figura 2.5. Localización geográfica de las secciones estudiadas por Worm y Banerjee (1987).

Tabla 2.1. Parámetros magnéticos de las muestras de Petriccio (Worm y Banerjee, 1987).

	χ (m^3kg^{-1})	M_s ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	M_{rs} (1 T)/ M_s	H_c (mT)	T_c ($^\circ\text{C}$)
Muestra total	$4.01 \cdot 10^{-7}$	$4.82 \cdot 10^{-2}$	0.31	9.2	-
Microesférulas	$2.84 \cdot 10^{-5}$	3.27	0.066	5.6	574

Una vez caracterizada la señal magnética de la lámina de impacto en Petriccio, los autores midieron la susceptibilidad magnética en testigos de diferentes perforaciones del DSDP, mediante un sensor superficial. También midieron, mediante la misma técnica, la susceptibilidad magnética en un corte plano continuo del límite K-T en Petriccio. En todos los casos menos uno (DSDP 465) encontraron aumentos importantes de susceptibilidad asociados con la posición general aproximada del límite K-T, aunque hay que prestar gran atención a los detalles estratigráficos antes de establecer conclusiones acerca de la conexión entre estos aumentos de susceptibilidad y la lámina de impacto. En Petriccio, el pico de susceptibilidad coincidía con la capa arcillosa donde aparecían las microesférulas magnéticas. En el sitio DSDP 577, el aumento de susceptibilidad aparecía 7 cm por debajo del pico de iridio asociado al límite K-T. En el sitio DSDP 585 apareció un pico de susceptibilidad en la transición de los sedimentos cretácicos a los sedimentos terciarios, aunque los valores en parte del material cretácico ya eran muy elevados. En los sitios DSDP 289 y 217 la posición exacta del límite K-T no había sido establecida previamente al estudio de Worm y Banerjee, pero aun así se detectaron picos de susceptibilidad en posiciones compatibles. En el sitio DSDP 465, a pesar de que se había detectado una anomalía de iridio de varios cm de espesor, no se detectó ningún pico de susceptibilidad. Hay que notar que en todos los casos los aumentos de susceptibilidad no eran estrictamente puntuales, sino que abarcaban varias medidas adyacentes. Dado que la señal magnética en la lámina de impacto en Petriccio parecía deberse a las microesférulas, con una contribución mucho menor del resto de materiales de la muestra total, Worm y Banerjee interpretaron los picos de

susceptibilidad en el resto de las secciones como debidos a la presencia de microesférulas magnéticas. Su ausencia en el sitio DSDP 465 se explicó recurriendo a su disolución en condiciones diagenéticas reductoras, explicación apoyada por la observación de abundante pirita en la parte superior de la capa con elevada concentración de iridio.

Hay que señalar que la técnica utilizada por estos autores para medir la susceptibilidad hace imposible convertir con suficiente precisión los valores de susceptibilidad superficial en susceptibilidad por unidad de volumen o de masa, y por tanto es muy difícil tanto la comparación de unas secciones con otras, como la conversión de los picos de susceptibilidad en valores equivalentes de concentración de microesférulas magnéticas (tomando como referencia los valores obtenidos en las microesférulas de Petriccio). Por este motivo y también por el bajo número de secciones estudiadas, Worm y Banerjee no pudieron abordar su objetivo de examinar cuantitativamente la distribución geográfica de microesférulas. Como crítica adicional a su trabajo, se puede decir que, excepto en el caso de Petriccio, no aportaron pruebas convincentes de que los picos de susceptibilidad medidos se debiesen a la presencia de microesférulas magnéticas en una hipotética lámina de impacto, especialmente cuando en las dos secciones donde se había detectado previamente una anomalía de iridio, el pico de susceptibilidad aparecía desacoplado del pico de iridio (DSDP 577) o directamente no aparecía (DSDP 465).

Un poco más tarde, Cisowski (1988; 1990) realizó otro estudio de las propiedades magnéticas de muestras totales del límite K-T en las secciones marinas de Petriccio y Gubbio (Italia) y en las secciones continentales de Starkville South, Brownie Butte y Glendive (Estados Unidos) (Fig. 2.6). También estudió las propiedades de cinco microesférulas magnéticas extraídas a mano (sin emplear técnicas de separación magnética) de la lámina de impacto de Petriccio.

Este autor realizó experimentos de adquisición y desimanación de la IRM (*Isothermal Remanent Magnetization*, imanación remanente isoterma), de desimanación de la IRM mediante la aplicación de campos alternos decrecientes (desimanación AF) y de desimanación térmica de la IRM, tanto a bajas (77-293 K) como a altas (293-870 K) temperaturas. Además, midió la susceptibilidad y la imanación remanente natural (NRM, *Natural Remanent Magnetization*). La Tabla 2.2 recoge algunos de los parámetros obtenidos en dicho estudio.

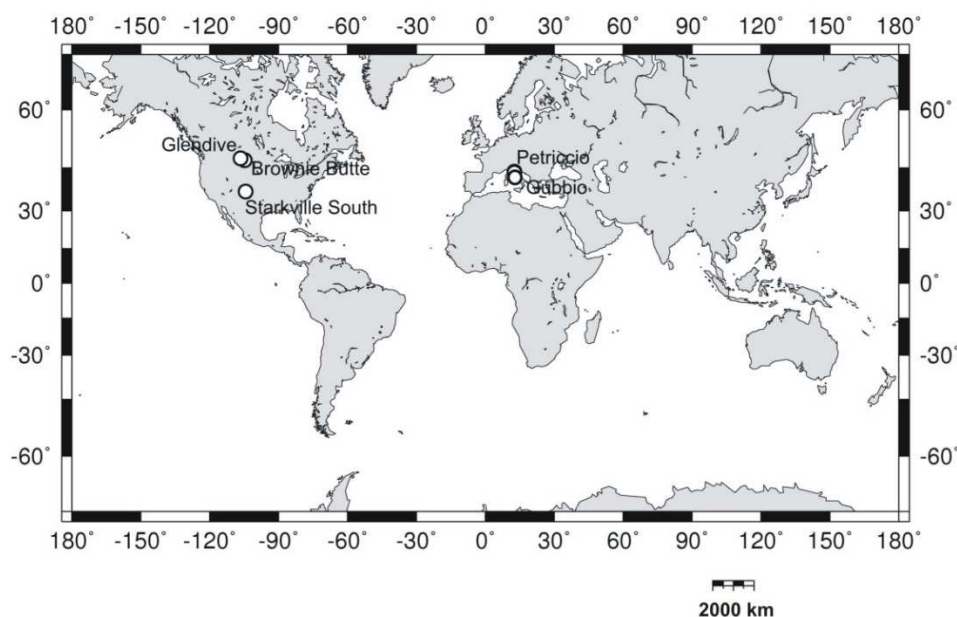


Figura 2.6. Localización geográfica de las secciones estudiadas por Cisowski (1988; 1990).

A partir de las curvas de adquisición y desimación de la IRM, de las curvas termomagnéticas y de los experimentos a bajas temperaturas, Cisowski concluyó que las propiedades magnéticas de las esférulas de Petriccio eran consistentes con la presencia de magnesioferritas con diversos grados de substitución catiónica. A diferencia de los resultados obtenidos por Worm y Banerjee (1987), Cisowski no halló una composición cercana a la magnetita para las magnesioferritas: las curvas de desimación térmica de la IRM mostraban un rango continuo de temperaturas de desbloqueo entre los 20 y los 585° C, no una sola temperatura de Curie de 585° C, como sería esperable para la magnetita pura. Además, las curvas termomagnéticas medidas por Cisowski eran irreversibles, indicando cambios químicos durante el calentamiento e impidiendo establecer con claridad si las temperaturas de desbloqueo observadas eran temperaturas de Curie o temperaturas de transformación química. Esta diferencia entre los resultados de Cisowski (1988; 1990) y de Worm y Banerjee (1987) podría explicarse por los distintos métodos utilizados para la extracción de las microesférulas: mientras que Cisowski seleccionó las esférulas una a una visual y manualmente, Worm y Banerjee llevaron a cabo una extracción magnética, y por tanto en sus muestras finales puede existir un sesgo a favor de las fases magnéticas con mayor imanación de saturación, es decir hacia composiciones cercanas a la magnetita.

Tabla 2.2. Parámetros magnéticos de las muestras analizadas por Cisowski (1988; 1990).

	Muestra	χ (m ³ kg ⁻¹)	M_{rs} (1 T) (Am ² kg ⁻¹)	H_{cr} (mT)	T_c (° C)
Petriccio	muestra total	$5 \cdot 10^{-7}$	$0.8-1.2 \cdot 10^{-2}$	10-50	20-585*
	microesférulas	-	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$	10-50	20-585*
Gubbio	muestra total	$5 \cdot 10^{-7}$	$5.6-6.3 \cdot 10^{-3}$	>50	20-585*
	caolinita	diamagnética	$1.7 \cdot 10^{-6}$	-	-
Starkville South	lámina de impacto	$< 5 \cdot 10^{-8}$	$0.9-1.8 \cdot 10^{-6}$	>50	-
	jarosita	$2 \cdot 10^{-7}$	$1.4-1.8 \cdot 10^{-5}$	>50	para* ¹
	caolinita	diamagnética	$2.0 \cdot 10^{-6}$	-	-
Brownie Butte	lámina de impacto	-	$0.9-1.2 \cdot 10^{-4}$	>50	diamag* ²
Glendive	caolinita	diamagnética	$0.6-2.0 \cdot 10^{-5}$	-	-

* Curvas termomagnéticas irreversibles. En estos casos no se puede establecer con seguridad si las temperaturas observadas son de Curie o de transformación química.

¹ La curva de calentamiento mostró una disminución progresiva hasta 400° C, compatible con el comportamiento paramagnético de la jarosita, y a partir de ahí se empezaron a generar fases magnéticas nuevas.

² La curva de calentamiento mostró disminución progresiva hasta valores negativos, compatible con el carácter diamagnético de las arcillas dominantes, y a partir de 400° C aparecieron fases nuevas.

También en contraste con los resultados de Worm y Banerjee (1987), los valores de imanación remanente de saturación por unidad de masa (M_{rs} en la Tabla 2.2) medidos por Cisowski para la muestra total de Petriccio y para las esférulas magnéticas son comparables entre sí. Esto indicaría que los cristales de magnesioferrita estarían repartidos por igual entre las esférulas y el resto de material de la muestra total. Worm y Banerjee encontraron en cambio valores de susceptibilidad y de M_{rs} mucho mayores en las esférulas que en la muestra total, por lo que interpretaron que la señal magnética de la muestra total estaba concentrada en las esférulas, y que por tanto las magnesioferritas estaban contenidas en ellas. Esta diferencia puede deberse, también, a los distintos métodos de separación de las esférulas. También es destacable que, al menos en la muestra total de Gubbio, Cisowski encontró evidencias de la presencia de una fase de alta coercitividad, probablemente hematites o goethita de grano fino, coexistiendo con las magnesioferritas de baja coercitividad.

El objetivo perseguido por Cisowski (1988; 1990) era la comparación de las propiedades magnéticas de las microesférulas del límite K-T con las de otros tipos de microesférulas, tanto de origen meteorítico como terrestre, en un intento por dilucidar si se trataba realmente de fases meteoríticas o más bien tenían otro origen. Para ello examinó las propiedades de microesférulas procedentes de sedimentos de finales del Eoceno con un probable origen meteorítico, de microesférulas de ablación producidas durante la entrada de meteoritos en la atmósfera terrestre, de diferentes tektitas, de esférulas de origen volcánico y de microesférulas producidas durante la combustión de materia orgánica. Según Cisowski, las propiedades de las microesférulas del límite K-T las hacían compatibles con un origen a partir de la combustión de depósitos terrestres ricos en materia orgánica, en total contradicción con la mayoría de los estudios mineralógicos y geoquímicos, tanto previos como posteriores, centrados en las esférulas del límite K-T (ver apartado 2.1). Como crítica a las conclusiones de Cisowski cabe mencionar el bajísimo número de esférulas estudiadas, tanto del límite K-T como de otros tipos de material, lo cual hace que resulte desconocido el rango de variabilidad interna de los parámetros magnéticos de cada grupo, y por tanto no sea posible establecer la significación de las posibles diferencias o coincidencias entre grupos. Como ejemplo, basta observar los diferentes resultados obtenidos por Cisowski (1988; 1990) y por Worm y Banerjee (1987), incluso cuando ambos trabajos analizaron esférulas del límite K-T procedentes de la misma sección. Además, es conocida la gran variabilidad de los parámetros magnéticos para los distintos materiales naturales, que dependen de numerosos factores, y que en muchas ocasiones no permiten una identificación unívoca de los minerales presentes en una muestra. Por tanto, el mero establecimiento de analogías o similitudes magnéticas entre distintos tipos de muestras, aunque pueda resultar sugerente, no constituye por sí sólo una prueba de que el origen de esos materiales sea el mismo.

Lowrie et al. (1990) realizaron también un estudio de magnetismo de rocas en el límite K-T en la sección de Gola de Botaccione (Gubbio, Italia), con el objetivo de averiguar el origen de las capas de calizas anormalmente blanquecinas justo debajo del límite. En Gubbio, los sedimentos del Cretácico Superior están formados por capas de caliza rosada (*Scaglia Rossa*), mientras que los del Paleoceno Inferior son margas y calizas margosas de tonos rojos más intensos. Las diferencias de color se deben a distintos grados de pigmentación por hematites. El límite K-T viene marcado por una capa arcillosa de 1-2 cm de espesor, donde aparecen diversos marcadores de impacto. Justo debajo de la arcilla del límite, los últimos 40-50 cm de calizas cretácicas presentan un color blanquecino, debido a una menor concentración de hierro. Los análisis magnéticos realizados por Lowrie et al. (1990) consistieron en la medida de la susceptibilidad magnética, de curvas de adquisición de IRM y de diagramas de desimanación térmica de una IRM impartida en dos ejes ortogonales entre sí. Estos análisis indicaban que la mineralogía magnética, reflejada en el espectro de coercitividades, era similar en las calizas cretácicas rosadas y blanquecinas, diferenciándose de la encontrada en las margas y calizas rojizas del Paleoceno. Las propiedades magnéticas indicaban que, muy probablemente, las capas blanquecinas habían tenido un origen similar al resto de capas rosadas del Cretácico, pero un evento de condiciones redox anormalmente reductoras, acompañado de disolución de óxidos de hierro, había resultado de la deposición de abundante materia orgánica coincidiendo con las extinciones del límite K-T. Esta interpretación estaba apoyada también por medidas geoquímicas. Adicionalmente, Lowrie et al. (1990) midieron los mismos parámetros magnéticos en muestras de la arcilla del límite, donde hallaron valores inusualmente elevados de susceptibilidad magnética e imanación remanente de saturación (SIRM, *Saturation Isothermal Remanent Magnetization*; también denotada por M_{rs}), así como bajas coercitividades y valores bajos del parámetro Q (cociente entre la SIRM y la imanación adquirida a muy bajo campo), lo que indicaba una elevada concentración de material ferromagnético en estado multidominio. Estos resultados concordaban con los obtenidos por Worm y Banerjee (1987), por lo que Lowrie et al. (1990) interpretaron las propiedades magnéticas como procedentes de las microesférulas magnéticas estudiadas anteriormente. No obstante, como su estudio se centraba en las capas calizas

blancas del Cretácico, no efectuaron ningún estudio adicional del material de la arcilla del límite K-T, ni su trabajo recoge valores cuantitativos de los parámetros magnéticos de la arcilla.

Urrutia-Fucugauchi (1992; 1993) examinó las propiedades magnéticas de muestras del límite K-T en Gubbio (Italia), encontrando valores altos de susceptibilidad, de NRM y de SIRM en y alrededor de la arcilla del límite. Según dicho autor, el mineral responsable de esta anomalía magnética era la magnetita, aunque no aportó datos termomagnéticos o de otro tipo que pudiesen asegurar una identificación inequívoca. Un estudio del mismo tipo realizado en muestras de Caravaca, España (Urrutia-Fucugauchi y Osete, 1993), llevo a estos autores a identificar una anomalía magnética similar. Con una resolución estratigráfica mucho menor (métrica en lugar de centimétrica), no suficiente como para resolver las anomalías asociadas al límite K-T, Urrutia-Fucugauchi et al. (1998) analizaron el magnetismo de rocas en la sección de Calabazas (Formación Micara, este de Cuba). A pesar de detectar varios horizontes con incrementos significativos de la fracción ferromagnética, interpretaron los resultados como debidos a fluctuaciones en el tipo de aporte sedimentario, y concluyeron que los sedimentos analizados correspondían probablemente a material paleoceno, posterior al límite K-T.

Morden (1993) realizó experimentos de magnetismo de rocas en muestras aisladas de la arcilla del límite K-T de la sección de Stevns Klint, Dinamarca (arcilla denominada localmente *Fish Clay*). Dichas muestras habían sido previamente recogidas, pulverizadas y distribuidas durante el *53rd Annual Meeting of the Meteoritical Society* (Dinamarca, 1992). El autor efectuó medidas de susceptibilidad, adquisición y desimanación de IRM y curvas termomagnéticas. El análisis se efectuó sobre dos fracciones distintas de la muestra total, una con tamaño de grano inferior a 75 μm (FC-1) y otra con tamaños superiores (FC-2), así como en sendos extractos magnéticos realizados a mano con un imán intenso. Algunos de los parámetros obtenidos pueden verse en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros magnéticos de las muestras analizadas por Morden (1993).

Muestra		Susceptibilidad ($10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$)	M_{rs} ($10^{-8} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	90% saturación* (mT)	H_{cr} (mT)
FC-1 ($< 75 \mu\text{m}$)	A	1.3	8.15	130	52
	B	1.3	9.05	140	51
FC-2 ($> 75 \mu\text{m}$)	A	1.8	7.53	200	44
	B	1.9	5.58	220	46
Extracto magnético FC-1		~ 1.3	-	-	-
Extracto magnético FC-2		~ 100	-	-	-

* Valor del campo aplicado para el cual se alcanza un 90% de saturación de la IRM.

Los experimentos llevados a cabo por Morden (1993) indicaron que el mineral magnético predominante en las muestras analizadas era la magnetita, con una posible contribución de pirrotina. Se encontraron evidencias de que esta magnetita era de grano fino (con tamaños típicos posiblemente inferiores a 0.25 μm), con un estado magnético monodominio. Pero además, y remarcablemente, las curvas termomagnéticas del extracto magnético FC-2 mostraron la presencia de micropartículas de hierro, con bajo contenido en níquel, con temperaturas de Curie de 750-770° C. El autor, descartando por improbable una posible contaminación de las muestras durante su tratamiento, interpretó estas micropartículas como esférulas de Fe-Ni (bajo contenido en Ni) originadas a partir de material meteorítico vaporizado.

Thorpe et al. (1994) examinaron la susceptibilidad magnética y la imanación de las esférulas vítreas de impacto del límite K-T en Beloc (Haití). Encontraron un contenido prácticamente nulo de material ferromagnético y una susceptibilidad dominada por la fracción paramagnética. Estas esférulas, no obstante, proceden mayoritariamente de material terrestre excavado por el impacto, por lo que estos resultados no aportan información sobre el comportamiento magnético de posibles fases meteoríticas.

Otro tipo de estudios son los llevados a cabo por Ten Kate y Sprenger (1993), que utilizaron la susceptibilidad magnética como indicador del contenido en CaCO_3 de los sedimentos marinos de la sección de Zumaya (norte de España), donde demostraron que ambos parámetros estaban correlacionados negativamente, como es de esperar cuando las propiedades magnéticas están controladas por el contenido en terrígenos. El objetivo de su estudio era analizar el posible control astronómico sobre las variaciones cíclicas del contenido en carbonatos, y por tanto sobre los parámetros climáticos y medioambientales que determinan la sedimentación. Encontraron que, efectivamente, los ciclos orbitales de Milankovich aparecían reflejados en el contenido en carbonatos, y por tanto en los valores de susceptibilidad magnética. Un resultado interesante de este trabajo, mencionado pero no desarrollado, es que la amplitud de las variaciones de alta frecuencia en CaCO_3 , así como la amplitud en los cambios en la susceptibilidad, aumentaba drásticamente en el Daniense respecto a los valores típicos del Maastrichtiense final. Además, las medidas detectaron un incremento significativo de la susceptibilidad magnética en la arcilla del límite K-T, pero los autores no discutieron su significado ni efectuaron otro tipo de análisis magnéticos. Lo mismo puede decirse del trabajo de D'Hondt et al. (1996), que emplearon medidas continuas de la susceptibilidad magnética como indicador del contenido en carbonatos con el fin de estudiar la ciclicidad climática en cuatro secciones del límite K-T perforadas por el DSDP en el Atlántico sur (sitios 516F, 527, 528 y 529). Estos autores informaron también de un aumento de la susceptibilidad justo en la arcilla del límite, pero no lo discutieron. Su estudio concluyó que empezando en el límite K-T, y durante aproximadamente 1 Ma, aumentó significativamente la amplitud de las oscilaciones de baja frecuencia en los valores de susceptibilidad magnética, a una frecuencia correspondiente probablemente al periodo de 100 ka asociado a las variaciones en la excentricidad de la órbita terrestre. Los autores mencionaron dos posibles causas para explicar este aumento de la sensibilidad climática al forzamiento orbital y por tanto a las variaciones en la estacionalidad y distribución de la radiación solar sobre la superficie terrestre: a) una capacidad disminuida de los ecosistemas para amortiguar los cambios climáticos, causada por las extinciones y reorganizaciones ecológicas asociadas al límite K-T; o b) la formación y la desaparición gradual de un anillo de material eyectado por el impacto en órbita alrededor de la Tierra, que resultaría en una amplificación de la variación estacional de insolación en latitudes bajas y medias. Dado que, hasta la fecha, no se han encontrado evidencias sedimentarias de un periodo prolongado de acreción de material extraterrestre a continuación del límite K-T (véanse por ejemplo los datos de isótopos de helio recogidos en el apartado 1.6), como sería esperable para un decaimiento paulatino del hipotético anillo, la segunda posibilidad no parece tener confirmación empírica, haciendo mucho más probable la primera de las hipótesis.

Más recientemente, Ellwood et al. (2003a) han propuesto el uso del patrón general de variación de la susceptibilidad magnética de los sedimentos de finales del Cretácico y principios del Paleógeno, deducido a partir de Gubbio y de varias secciones marinas perforadas por el ODP (*Ocean Drilling Program*), como herramienta de correlación para localizar el límite K-T de forma precisa. Este método lo han aplicado con éxito en la sección de Abat (Omán), donde partiendo de la susceptibilidad magnética han identificado el horizonte probable de localización del límite K-T, confirmando dicha localización mediante medidas geoquímicas y bioestratigráficas. Ellwood et al. (2003b) han intentado extender este método a otras posiciones estratigráficas, proponiendo la existencia de una lámina con evidencias de impacto meteorítico

en el límite Eifeliense-Givetense (Devónico medio), en las secciones de Jebel Mech Irdane y Bou Tcharafine (Marruecos).

Estos trabajos se basan en el hecho de que los valores de susceptibilidad magnética en los sedimentos marinos reflejan a menudo (pero no siempre) el contenido en material detrítico procedente de la erosión continental (ver por ejemplo Thompson y Oldfield, 1986; Evans y Heller, 2003). Este material terrígeno suele estar dominado por arcillas, de comportamiento paramagnético, y por otros minerales detríticos también paramagnéticos (p. ej. micas, anfíboles, etc.). La contribución ferromagnética es variable, y en los casos en que resulta dominante su señal magnética puede llegar a controlar los valores de susceptibilidad. Además de los terrígenos, la mineralogía magnética de los sedimentos puede incluir importantes contribuciones debidas tanto a la actividad biológica (p. ej. biomineralizaciones) como a la alteración diagenética. En los casos en que la susceptibilidad está determinada por la fracción detrítica, una variación en los valores de susceptibilidad puede deberse tanto a cambios intrínsecos en el flujo de material detrítico, como a cambios en la productividad biológica en la columna de agua. Ello se debe a que la fracción terrígena se encuentra diluida en una matriz usualmente carbonática, pero a veces silíceo, procedente de los restos (conchas, esqueletos, etc.) de la actividad biológica. Esta fracción de carbonatos (o material silíceo en el caso de que el plancton esté dominado por radiolarios, diatomeas, silicoflagelados, etc.) presenta una señal diamagnética, así que los valores de susceptibilidad estarán determinados por la proporción entre la fracción detrítica paramagnética/ferromagnética y la matriz diamagnética. Por tanto, un cambio de susceptibilidad se deberá a una variación en estas proporciones, que podrá ser causada por variaciones en el flujo de terrígenos, cambios en el aporte biológico o una combinación de ambos factores. El fundamento de la utilización del patrón de susceptibilidad magnética como herramienta de correlación estratigráfica en sedimentos marinos es la hipótesis de que, en estos ambientes, la susceptibilidad magnética estará mayoritariamente controlada por la fracción detrítica, y que las variaciones temporales en dicha fracción reflejarán cambios globales o a gran escala en los parámetros que determinan su producción, transporte y sedimentación. Dichos parámetros pueden ser variaciones eustáticas en el nivel del mar, cambios en las tasas de erosión continental o modificaciones de los parámetros climáticos globales (debidas por ejemplo a los ciclos de Milankovich).

Esta idea no es nueva, como ya se ha mencionado, y de hecho es una de las motivaciones que subyacen en la medición sistemática de la susceptibilidad magnética en los testigos de sedimentos marinos recuperados por los programas DSDP y ODP. En el caso que nos interesa, el del límite K-T, Ellwood et al. (2003a) observaron un patrón de susceptibilidad magnética consistente en varias secciones marinas. Dicho patrón, que puede verse en la Figura 2.7, tiene como elementos destacables una zona de baja susceptibilidad en los últimos sedimentos del Maastrichtense, seguida por un aumento significativo de susceptibilidad justo en el límite K-T, que perdura durante algún tiempo después. La zona de baja susceptibilidad es interpretada por los autores como un ascenso en el nivel del mar, que alejaría la línea de costa de las secciones marinas y haría que la mayoría de los sedimentos terrígenos quedase depositada en ambientes más someros, disminuyendo el aporte continental en las secciones marinas abiertas y por tanto los valores de susceptibilidad. El incremento de la susceptibilidad en y después del límite K-T es interpretado por los autores como un intervalo de regresión marina, probablemente acompañado por un aumento transitorio en las tasas de erosión continental, como consecuencia de los efectos del impacto meteorítico finicretácico. No obstante, estos estudios analizan fluctuaciones estratigráfica y temporalmente amplias de la susceptibilidad magnética, y no han aportado datos en lo concerniente al examen detallado de las propiedades magnéticas de la lámina de impacto del límite K-T ni a su significado mineralógico.

Kletetschka et al. (2001) efectuaron algunas medidas de magnetismo de rocas en muestras de la capa esferulítica del límite K-T en secciones del sur de México y de Belice, muy próximas al cráter de Chicxulub. Esta capa esferulítica procede, mayoritariamente, de material terrestre excavado por el impacto (*target material*; ver p. ej. Smit, 1999; Claeys et al., 2002; Glass y Simonson, 2013). Encontraron diferentes comportamientos magnéticos en diferentes tipos de esférulas, de acuerdo con su carácter paramagnético (esférulas verdes ricas en arcilla), diamagnético (esférulas blancas ricas en calcita) o paramagnético con una pequeña contribución ferrimagnética (esférulas rosadas). Aparte de estos datos, los autores no aportaron información alguna sobre fases meteoríticas ni sobre variaciones estratigráficas.

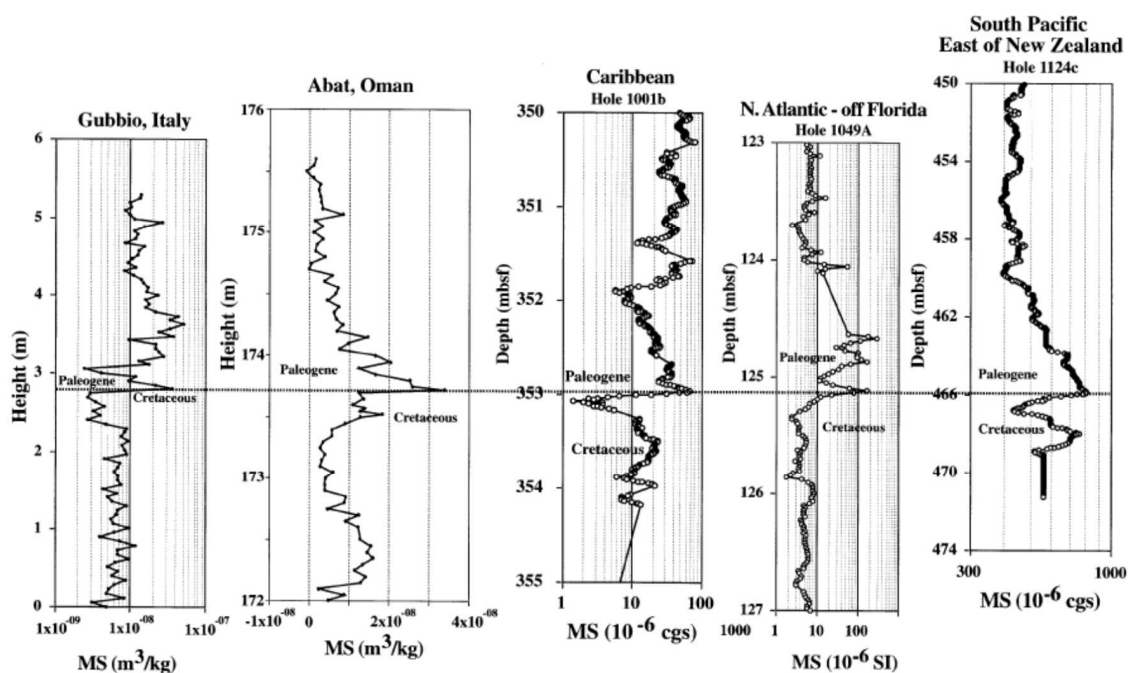


Figura 2.7. Patrón de susceptibilidad magnética (MS) observado por Ellwood et al. (2003a) en torno al límite K-T en varias secciones marinas: Gubbio (Italia); Abat (Omán); ODP Holes 1001b, 1049a y 1124c.

Schulte y Kontny (2005) realizaron un conjunto de experimentos de magnetismo de rocas en muestras procedentes del límite K-T de varias secciones del noreste de México (El Mimbral, El Peñón y La Sierrita), correlacionando los resultados con un análisis petrográfico completo. Su estudio se centró exclusivamente en la caracterización de la capa esferulítica de eyecta proximales que aparece en la base del paquete siliciclástico que marca el límite K-T en estas secciones. Estos autores encontraron que estos eyecta presentaban susceptibilidades magnéticas que, aun siendo superiores a las de las margas del Maastrichtiense terminal y las areniscas del Daniense basal, tenían valores bajos controlados por la fracción paramagnética de las muestras (clorita, principalmente). Los experimentos de IRM (*Isothermal Remanent Magnetization*, imanación remanente isoterma) y la petrografía indicaron la presencia de pequeñas cantidades de goethita y hematites en la capa esferulítica, interpretadas en función de la petrografía como productos de alteración de los materiales originales, ya sea durante un evento de “auto-hidrotermalismo” ocurrido inmediatamente después de la deposición a alta temperatura de los eyecta en el mar, ya sea durante fases muy posteriores de alteración de los materiales. Las curvas termomagnéticas medidas por los autores indicaron cambios irreversibles durante el calentamiento, típicos de la transformación térmica de fases paramagnéticas ricas en hierro (como carbonatos ricos en hierro o pirita) en fases ferromagnéticas tipo magnetita. Además, los autores mencionan la presencia de algunas (muy escasas) inclusiones metálicas o sulfídicas ricas en Ni, detectadas petrográficamente, que proponen como una pequeña fracción de contaminación por material meteorítico.

Schulte et al. (2006) analizaron los valores de susceptibilidad magnética de sedimentos del límite K-T en la sección de Brazos River (Texas, EEUU). Encontraron un descenso de la susceptibilidad asociado a la capa de eyecta del límite K-T, formada también en este caso por esférulas alteradas diagenéticamente, originalmente procedentes del material terrestre excavado por el impacto. Se trata, por tanto, de material no enriquecido en la fracción meteorítica. Schulte et al. (2006) explicaron los bajos valores de susceptibilidad medidos por la alta proporción de carbonatos diamagnéticos en la capa de eyecta.

Abrajevitch y Kodama (2009) llevaron a cabo un estudio de magnetismo de rocas en los sedimentos del límite K-T extraídos por el *Ocean Drilling Program* en Kerguelen Plateau, muy cerca de la Antártida (sitio ODP 738C). El objetivo de este estudio fue obtener información acerca de los mecanismos responsables de la fijación de la NRM (*Natural Remanent Magnetization*, imanación remanente natural) en sedimentos calcáreos marinos, un objetivo muy alejado del estudio del límite K-T *per se*, pero aun así obtuvieron resultados potencialmente interesantes para el tema de la presente memoria. En el testigo estudiado el límite K-T viene marcado por un intervalo enriquecido en arcilla de ~1 m de espesor. Los 15 cm basales presentan una laminación fina, mientras que el resto presenta fuertes evidencias de bioturbación. Unos 2 cm por debajo del intervalo arcilloso la abundancia de iridio comienza a aumentar, alcanzando un máximo de 15-20 ppb en una capa de 2 mm de espesor de coloración grisácea situada 2 cm por encima de la base del intervalo arcilloso. Por encima, el contenido en iridio desciende lentamente, no retomándose concentraciones normales de fondo hasta más de 1 m más arriba. Aparte del iridio, en esta sección no se han encontrado otros marcadores de impacto como cuarzos con PDFs o microesférulas, así que a pesar de la elevada anomalía de iridio parece que no se ha conservado una lámina de impacto completa.

Abrajevitch y Kodama (2009) encontraron que la mineralogía magnética de la parte basal, no bioturbada, del intervalo arcilloso está dominada por oxi-hidróxidos de hierro amorfos, paramagnéticos, mientras que la parte superior bioturbada está dominada por magnetita monodominio de probable origen biogénico. Apelando a la ausencia de evidencia de diagénesis temprana en condiciones reductoras, los autores interpretaron que los oxi-hidróxidos de hierro son o bien fases detríticas originales, o bien minerales autigénicos formados durante la diagénesis más temprana, que se preservaron preferentemente en la parte basal del intervalo arcilloso del límite K-T debido a la reducción de la productividad biológica en ese intervalo. En el resto de sedimentos, con una actividad biológica normal, los autores proponen que los oxi-hidróxidos de hierro amorfos, al constituir formas biodisponibles de hierro, habrían sido utilizados por los microorganismos y sustituidos por magnetita biogénica. A pesar de su interés, lamentablemente los resultados presentados por los autores no permiten sacar ninguna conclusión sobre la mineralogía de la capa más rica en iridio, ya que los autores no analizaron las muestras de la parte más basal y rica en iridio del intervalo arcilloso del límite K-T.

2.3. OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA EN EL LÍMITE K-T

Las fases magnéticas del límite K-T han sido también estudiadas mediante otras dos técnicas de análisis: resonancia ferromagnética de espín y espectroscopía Mössbauer. Estos estudios, que a continuación se describirán, no han sido sistemáticos, especialmente en el primer caso.

Griscom et al. (1999) aplicaron técnicas de resonancia a muestras de diversas secciones del límite K-T. Dichos autores informaron de aumentos en la intensidad de resonancia ferromagnética (FMR, *FerroMagnetic Resonance intensity*) justo en la lámina del límite K-T en Caravaca y Sopelana (España) y en Gubbio (Italia). Las intensidades FMR y su dependencia con la temperatura fueron interpretados como indicadores de la presencia de partículas de magnetita de pequeño tamaño. Dicho tamaño fue estimado en

4.6 nm mediante el ajuste de la dependencia de la FMR con la temperatura a los resultados de cálculos teóricos para partículas esféricas de magnetita con estado monodominio. Griscom et al. (1999) no asignaron un origen extraterrestre a esta fase magnética, sino que consideraron que procedía de las esférulas vítreas producidas a partir del material terrestre excavado por el impacto de Chicxulub. Después de su distribución y deposición a gran escala, dichas esférulas vítreas (vidrios de impacto) se habrían alterado diagenéticamente para originar arcillas, pero las partículas de magnetita condensadas en su interior, mucho más resistentes a la alteración, habrían sobrevivido. Esta interpretación se basaba en la detección de partículas de magnetita similares en vidrios de impacto procedentes del límite K-T en la sección de Beloc (Haiti) (en contradicción con Thorpe et al., 1994, que no detectaron ninguna contribución ferromagnética en Beloc) y en muestras de fundidos de impacto de Chicxulub recuperadas durante la perforación del testigo PEMEX Y6-N19. Griscom et al. (1999) informaron también de la presencia de goethita en las muestras de Gubbio, pero no en Caravaca. Adicionalmente, los autores consideraban que la técnica utilizada no era sensible a la presencia de fases magnéticas con estado multidominio. De este modo explicaban la ausencia de cualquier indicio procedente de las espinelas ricas en magnesio y níquel previamente encontradas en las secciones estudiadas, dado que los tamaños de dichas espinelas (generalmente superiores a 1 μm) hacían esperar a los autores un comportamiento multidominio.

La primera aplicación de la espectroscopía Mössbauer a sedimentos de la lámina de impacto del límite K-T encontrada en la literatura es el trabajo de Brooks et al. (1985). Estos autores utilizaron esta técnica, en conjunción con análisis de difracción de rayos-x y medidas geoquímicas, para caracterizar las fases minerales presentes en la capa basal de la arcilla del límite K-T en la sección de Woodside Creek (Isla Sur, Nueva Zelanda). Analizaron tanto una muestra total como varios extractos, incluyendo tres tipos diferentes de esférulas de óxidos de hierro: esférulas de color naranja oscuro en una matriz amarillo-anaranjada, con diámetros de 0.25-0.40 mm (tipo A); esférulas rojizas en una matriz amarillo-marrón, con tamaños similares a las anteriores (tipo B); y esférulas muy oscuras, con tamaños de 1 mm (tipo F). Identificaron la presencia de goethita nanocristalina (10-20 nm) y goethita cristalina (> 200 nm) tanto en la matriz fina de la muestra total como en los tres tipos de esférulas, siendo más abundante la goethita cristalina en las de tipo B. En las esférulas de tipo F detectaron además la presencia de hematites. En base a los datos geoquímicos, que indicaban que todos los tipos de esférulas estaban empobrecidos en iridio respecto a su matriz adyacente, Brooks et al. (1985) interpretaron estas fases magnéticas como productos autigénicos, formados probablemente a partir de concreciones de pirita precipitadas en las condiciones altamente reductoras impuestas por el propio impacto meteorítico y sus consecuencias ambientales. Estas concreciones de pirita, al cambiar posteriormente las condiciones hacia un ambiente más oxidante, habrían dado lugar a las esférulas de óxidos de hierro, ricas en goethita nanocristalina. Este proceso diagenético habría progresado, generando goethita cristalina y en último término, en las esférulas de tipo F, hematites. Este escenario de condiciones altamente reductoras justo tras el impacto meteorítico, con una subsiguiente oxidación diagenética al recuperarse las condiciones normales de sedimentación, es similar al que se deduce en otras secciones, en particular en Caravaca y Agost, para explicar los productos diagenéticos y la alteración de las microkrystitas de origen meteorítico (ver por ejemplo Montanari, 1991; Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997).

Posteriormente, Wdowiak et al. (2001) aplicaron la espectroscopía Mössbauer a varias secciones del límite K-T. En dicho estudio se recogen medidas efectuadas exclusivamente en muestras descritas por los autores como procedentes de la lámina de impacto (*fireball layer* en el original), en las secciones de El Mimbral y Bochil (México), Moscow Landing, Starkville South, Madrid East y Berwind Canyon (Estados Unidos), Caravaca y Agost (España), Stevns Klint (Dinamarca), Petriccio y Contessa (Gubbio, Italia). Hay que hacer notar varios puntos: que el estudio empleó muestras recogidas previamente por diversos

investigadores y cedidas a los autores, faltando por tanto cualquier control de campo por parte de los autores; que no se midieron muestras de sedimentos infra o suprayacentes, siendo imposible comparar los resultados de la lámina de impacto con muestras de material claramente terrestre; y por último, que en al menos una de las secciones estudiadas, El Mimbral, la sucesión estratigráfica en el límite K-T es mucho más compleja de lo que implícitamente asumen los autores. En concreto, en El Mimbral no se ha definido una lámina de impacto (o *fireball layer*) acotada concreta, porque la fracción meteorítica se encuentra mucho más diluida que en las secciones distales o que en las secciones del medio-oeste de Estados Unidos, y aparece estratigráficamente menos localizada. Por tanto, al examinar el trabajo de Wdowiak et al. (2001), no se puede saber a qué posición estratigráfica exacta corresponde la muestra de El Mimbral analizada. Esto, como se verá más adelante, reviste gran importancia a la hora de interpretar los resultados. En cualquier caso, Wdowiak et al. (2001) identificaron una fase magnética distintiva en todas las secciones, fase que presentaba un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, excepto en el caso de Bochil, Contessa y Petriccio en que sí aparecía orden magnético a temperatura ambiente. En todas las secciones investigadas, excepto en las italianas, dicha fase es descrita como goethita con diversos tamaños de grano, alcanzando como mucho algunas decenas de nanómetros y variando según la localización geográfica. En las secciones italianas, la fase superparamagnética fue identificada como hematites. Estos resultados fueron contrastados con medidas de difracción de rayos X. Como interpretación de los resultados, los autores sugieren que esta nanofase magnética se originó por condensación del material meteorítico vaporizado en el interior de la pluma de vapor de impacto. Además, apuntan la posibilidad de que dicha fase sea la portadora de las concentraciones anómalas de iridio detectadas en el límite K-T, aunque no aportan datos adicionales en apoyo de esta hipótesis.

Este tipo de medidas han sido efectuadas también por Verma et al. (2001; 2002) y Bhandari et al. (2002), que identificaron la misma fase superparamagnética distintiva, con tamaños que varían entre algunos nanómetros (secciones de Anjar, Meghalaya y Turkmenistan) y decenas de nanómetros (Gubbio). En estos estudios la nanofase aparece identificada como una mezcla de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, principalmente goethita y hematites. Al igual que Wdowiak et al. (2001), tanto Verma et al. (2001; 2002) como Bhandari et al. (2002) abogan por un origen meteorítico de esta nanofase en forma de nanopartículas de hierro que habrían condensado a partir de la pluma de vapor de impacto, se habrían depositado globalmente y posteriormente se habrían alterado para originar óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. Verma et al. (2001) analizaron también algunas muestras procedentes de una lámina ferruginosa en sedimentos del límite Pérmico-Triásico en la sección de Attargoo (India) y encontraron una fase magnética similar, sugiriendo un posible origen meteorítico también en este caso. No obstante, no se encontró ninguna anomalía de iridio ni ningún otro marcador de impacto, además de que hasta el momento no se han hallado pruebas convincentes de un impacto meteorítico en el límite Pérmico-Triásico en ningún lugar. Por tanto, no existe base suficiente para establecer una asociación con un evento de impacto. Ninguno de los cuatro estudios anteriores detectó, mediante los análisis Mössbauer, ninguna señal de las espinelas ricas en magnesio y níquel que se sabe están presentes en al menos varias de las secciones estudiadas. Tampoco hallaron rastro de la magnetita identificada por Griscom et al. (1999).

Recientemente, Ferrow et al. (2011a, b) han realizado análisis Mössbauer en dos secciones neozelandesas, Mid-Waipara River (sección nerítica) y Compressor Creek (sección continental). En la base de la capa ferruginosa que define el límite K-T en Mid-Waipara River, detectaron la presencia de jarosita, mientras que en Compressor Creek detectaron la presencia de goethita superparamagnética (de grano fino) en varias muestras alrededor del límite K-T (definido mediante palinología). Igual que en los trabajos anteriores (Wdowiak et al., 2001; Verma et al., 2001, 2002; Bhandari et al., 2002), estas fases de jarosita y goethita fueron interpretadas como productos de alteración de una nanofase meteorítica original, que

según Ferrow et al. (2011a, b) consistiría en nanopartículas de sulfuros de hierro (marcasita/pirita) condensadas directamente a partir de la pluma de impacto.

Vajda et al. (2015) han efectuado el mismo tipo de análisis mediante espectroscopía Mössbauer en muestras procedentes de la capa esferulítica del límite K-T de varias secciones próximas al cráter de Chicxulub en Belice y el sur de México, capa formada por material terrestre excavado y movilizado por el impacto. En algunas muestras sólo detectaron minerales paramagnéticos, pero en otras detectaron la presencia de fases ferromagnéticas, principalmente goethita nanocristalina superparamagnética pero en algún caso también hematites. Estos resultados difieren de los reportados por Kletetschka et al. (2001) sobre las mismas secciones, que no detectaron la presencia de goethita ni hematites, pero son coherentes con los obtenidos por Schulte y Kontny (2005) en la capa esferulítica de secciones mexicanas algo más lejanas al cráter. A diferencia de Schulte y Kontny (2005), que basándose en la petrografía detallada concluyen que estas goethita y hematites son productos de alteración postdeposicionales, Vajda et al. (2015) proponen que estas partículas nanométricas de óxidos de hierro son productos originalmente condensados a partir de la pluma de impacto y no alterados posteriormente. Esto es muy inverosímil, puesto que la capa esferulítica de las secciones por ellos estudiadas representa la capa de eyecta proximales (*ejecta blanket*), formada por material terrestre (*target material*) y emplazada balísticamente cerca del cráter de Chicxulub, mientras que los materiales condensados a partir de la pluma de impacto, mucho más finos, se depositan en este tipo de secciones (Belice, México, o incluso en el medio-oeste de EEUU) por encima de la capa esferulítica e incluso por encima del paquete siliciclástico que en el NE de México descansa sobre la capa esferulítica, paquete originado por los tsunamis y/o el colapso del margen continental que siguieron al impacto. La propuesta de Vajda et al. (2015) es, además, incoherente con la que hicieron ellos mismos un poco antes (Ferrow et al., 2011a, b), donde proponían que los oxi-hidróxidos de hierro nanométricos detectados en secciones distales al cráter eran productos de alteración formados a partir de sulfuros de hierro originalmente condensados a partir de la pluma de impacto. Realmente estos autores, aparte de detectar la presencia de estas fases, no aportan ninguna evidencia convincente acerca de su posible origen.

Se mencionará por último el trabajo de Bauluz et al. (2000), que mediante microscopía electrónica detectaron la presencia de partículas nanométricas de óxidos de Fe (probablemente goethita) ricos en Ni en el límite K-T de Stevns Klint (Dinamarca), que interpretaron como fases relictas del meteorito oxidadas posteriormente. No obstante, no detectaron anomalías de iridio u otros PGEs en su composición y dichas partículas están intercrecidas en la esmectita que claramente deriva diagenéticamente de los vidrios de impacto, lo que probablemente indica un origen diagenético. Estos autores no encontraron evidencias de las partículas de Fe con algo de Ni halladas por Morden (1993) en la misma sección.

CAPÍTULO 3:

METODOLOGÍA

3.1 TRABAJO DE CAMPO

La mayoría de las secciones estudiadas fueron muestreadas *in situ* por el autor. Para la localización de los cortes y la identificación de la posición precisa del límite K-T se contó en la mayoría de los casos con la ayuda de geólogos especialistas en las respectivas secciones (ver Agradecimientos). En las secciones en que esto no fue posible (secciones mexicanas y Mid-Waipara River en Nueva Zelanda), se hizo uso de la información publicada disponible (incluyendo coordenadas, mapas, fotografías y descripciones litológicas).

Antes de efectuar el muestreo, los afloramientos fueron limpiados, retirando los sedimentos más superficiales para acceder a material más profundo y menos afectado por la alteración superficial. La mayor parte de esta limpieza fue realizada con piquetas o azadas de metal, pero para la limpieza de los últimos centímetros de material se emplearon siempre herramientas de plástico y cepillos de cerdas no metálicas, con el objetivo de minimizar las posibilidades de contaminación de las muestras con partículas metálicas procedentes de las herramientas utilizadas. Una vez limpiados los cortes, el muestreo se realizó manualmente o con ayuda de herramientas no magnéticas siempre que fue posible. La posición estratigráfica de las muestras se determinó mediante cinta métrica estándar, anotando el intervalo dentro del cual se tomaron las distintas muestras. Éstas se introdujeron inmediatamente en bolsas de plástico debidamente etiquetadas. Cuando las muestras contenían cantidades significativas de humedad (apreciables por la condensación en el interior de las bolsas de plástico), se dejaron secar durante unas horas al sol antes de ser almacenadas para su transporte al laboratorio. Este procedimiento de limpieza y muestreo no fue aplicable a determinadas litologías, fundamentalmente las areniscas de las secciones mexicanas y los sedimentos silíceos de algunas secciones neozelandesas, debido a la gran dureza de los materiales. En estos casos se hizo uso de martillo y cincel (metálicos) para la toma de muestras, eliminando siempre la capa más superficial de las mismas y tomando muestras lo más frescas posible.

Además de la recogida de muestras, en cada afloramiento se tomaron fotografías, se midieron las coordenadas geográficas con un GPS de mano (precisión del orden de 3-5 m) y se levantaron las columnas litológicas correspondientes. Una vez recogidas, las muestras fueron transportadas al laboratorio y almacenadas a temperatura ambiente. Los análisis se realizaron lo más rápidamente posible después del muestreo de cada sección, para evitar en lo posible la alteración de los materiales al quedar plenamente expuestos a la acción oxidante de la atmósfera. No obstante, debido a la naturaleza del trabajo de laboratorio y a la propia duración de las campañas de campo (especialmente en Nueva Zelanda y México), en algunos casos el tiempo transcurrido entre la toma de muestras y el análisis de las mismas en laboratorio llegó a ser de hasta varios meses. En total se han recogido y analizado 600 muestras.

3.2 TRABAJO DE LABORATORIO

La mayoría de los experimentos de magnetismo de rocas se realizaron en el Laboratorio de Paleomagnetismo del Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I (Geofísica y Meteorología) y en las Unidades de Paleomagnetismo y Magnetometría SQUID del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Técnicas Físicas, ambos de la Universidad Complutense de Madrid. Algunas medidas concretas fueron realizadas en las instalaciones del *Laboratory for Natural Magnetism*, del ETH-Zürich (Suiza) durante una estancia corta de investigación. Parte de los experimentos a bajas temperaturas fueron realizados en las instalaciones del Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (Universidad de Cantabria). A continuación se detallan los experimentos realizados, los equipos utilizados, los parámetros y errores calculados y una breve indicación del significado de cada uno de ellos. Un tratamiento exhaustivo de la definición,

significado, etc. de los parámetros magnéticos que a continuación se tratan puede consultarse en obras de referencia como Nagata (1961), O'Reilly (1984), Thompson y Oldfield (1986), Dunlop y Özdemir (1997), Evans y Heller (2003), Tauxe (2010) y Kodama y Hinnov (2015). Lo que aquí se pretende es simplemente proporcionar una idea general que resulte útil a los lectores no especializados en magnetismo de rocas y al mismo tiempo exponer los dispositivos experimentales utilizados de un modo completo y útil para los especialistas.

3.2.1 Susceptibilidad magnética

El primer parámetro magnético utilizado para caracterizar los materiales examinados en el presente trabajo ha sido la susceptibilidad magnética, que se ha medido en todas las muestras recogidas. La susceptibilidad magnética de un material se define como el cociente entre la imanación (M) adquirida por el material en presencia de un campo magnético externo pequeño (H) y la intensidad de este campo:

$$\kappa = \frac{M}{H} \quad (1)$$

Tanto M como H se miden en A/m en el Sistema Internacional, por lo que la susceptibilidad es una cantidad adimensional (aunque su valor numérico depende del sistema de unidades). En realidad, puesto que M y H son magnitudes vectoriales y la respuesta de los materiales puede ser anisotrópica, la susceptibilidad magnética es una magnitud tensorial. No obstante, en este trabajo estamos interesados en la susceptibilidad media o *bulk*, sin entrar en consideraciones sobre la anisotropía, por lo que se tratará como un escalar. Puesto que la imanación, M , es el momento magnético por unidad de volumen, la susceptibilidad así definida es una magnitud específica, es decir incluye en sí misma una normalización por el volumen de la muestra. Esta definición de la susceptibilidad es útil cuando se trabaja con rocas compactas, con pocas variaciones de densidad, y con volúmenes estándar, como es el caso del Paleomagnetismo clásico. En un caso como el del presente trabajo, en el que se trabaja con sedimentos poco compactados, con grandes variaciones de densidad, o con fragmentos irregulares, esta definición no es operativa, no permite comparar adecuadamente distintas muestras entre sí. Por eso hay que trabajar con la susceptibilidad normalizada por la masa de la muestra, no por el volumen, definida como:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad (2)$$

donde ρ es la densidad de la muestra. La susceptibilidad así normalizada por la masa se mide en m^3kg^{-1} (unidades de la inversa de la densidad, Sistema Internacional). En la práctica no es necesario conocer las densidades de las muestras, puesto que los instrumentos comerciales de medida de susceptibilidad proporcionan invariablemente la susceptibilidad normalizada por el volumen (ecuación 1) y requieren que se introduzca manualmente el valor del volumen de las muestras analizadas. Por ello, el procedimiento a seguir para obtener la susceptibilidad normalizada por la masa es medir κ asignando un valor del volumen (V) estándar y arbitrario a las muestras, medir la masa (m) de la muestra, y calcular χ según:

$$\chi = \frac{\kappa}{m} \cdot V \quad (3)$$

En Paleomagnetismo clásico es muy usual realizar únicamente una medida de la susceptibilidad por cada muestra, sin considerar los posibles errores asociados a esta medida. Esto es válido siempre que las rocas o materiales con que se trabaje tengan una elevada proporción de minerales ferromagnéticos en su

interior, es decir valores elevados de susceptibilidad. En esta situación, las medidas suelen ser totalmente reproducibles y su error coincide con el error nominal de los instrumentos, prácticamente despreciable frente a los valores de susceptibilidad medidos y frente a las variaciones de susceptibilidad observadas entre muestras distintas. En nuestro caso esto no es satisfactorio, pues parte de las muestras analizadas son sedimentos marinos pelágicos o hemipelágicos (margas, calizas, radiolaritas, etc.) pobres o muy pobres en material ferromagnético. Para estas muestras se ha comprobado en el transcurso del trabajo que las medidas de susceptibilidad fluctúan, pues los valores medidos de susceptibilidad se encuentran muchas veces próximos al límite de resolución del instrumental utilizado. Por este motivo se han realizado diez medidas de la susceptibilidad por cada muestra, cambiando al azar la orientación de la muestra en cada medida (para asegurar que se está obteniendo un valor medio o *bulk* de la susceptibilidad independiente de cualquier posible efecto anisotrópico). La susceptibilidad asignada a cada muestra se ha estimado mediante el valor medio de estas diez medidas, y se le ha asignado un error igual a la desviación típica de la media (1σ).

Para la medida de la susceptibilidad se ha utilizado un equipo KLY-3 de Agico (posteriormente mejorado hasta alcanzar las características del modelo KLY-4), basado en el principio del puente de susceptibilidad. Todas las medidas se han hecho con un campo externo aplicado de 300 A/m y una frecuencia de 875 Hz. La preparación de las muestras consistió en la introducción de pequeños fragmentos de material (no pulverizado) de cada muestra en cajas cilíndricas estándar de policarbonato, con un volumen aproximado de 8 cm³. Al ser fragmentos orientados al azar, el propio método de preparación de las muestras hace muy poco probable la aparición de efectos anisotrópicos en las medidas. Al principio de cada tanda de medidas (normalmente todas las muestras de la misma sección se midieron en una sola tanda), el equipo era calibrado y se efectuaba la medida del *holder* o portamuestras, incluyendo una caja de policarbonato vacía idéntica a las utilizadas para contener las muestras, con una etiqueta también idéntica a la pegada en las cajas de las muestras. Esta medida del portamuestras en vacío es restada automáticamente por el instrumento de todas las medidas posteriores. Siempre que una tanda de medidas duraba más de un par de horas, el instrumento se volvía a calibrar y se medía de nuevo el portamuestras. Además de estas precauciones, hay que señalar que el KLY-3 es un instrumento muy estable (su deriva térmica es extraordinariamente pequeña) y la calidad y reproducibilidad de las medidas realizadas con él es muy alta.

En cuanto al significado de la susceptibilidad magnética hay que decir que es el menos revelador de los parámetros magnéticos en lo que respecta a la caracterización mineralógica de las muestras. Todos los minerales presentes en una muestra contribuyen al valor de la susceptibilidad. Los minerales diamagnéticos (por ejemplo calcita, sílice, materia orgánica, etc.) tienen valores muy pequeños y negativos de la susceptibilidad ($<-10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$). Los paramagnéticos (arcillas, pirita, siderita, anfíboles, olivino, piroxenos, ilmenita, óxidos de hierro amorfos, etc.) tienen valores positivos y algo más elevados de susceptibilidad ($\sim 10\text{-}200 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$). Y los minerales ferromagnéticos *sensu lato* (magnetita, goethita, hematites, pirrotina, etc.) tienen valores positivos y muy elevados de susceptibilidad ($\sim 1000\text{-}10000 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$). En muestras de sedimentos la susceptibilidad será una suma de las contribuciones de la matriz, formada normalmente por minerales diamagnéticos y paramagnéticos, y de la pequeña fracción de minerales ferromagnéticos que se halle presente. Siempre que esta fracción ferromagnética sea lo suficientemente abundante como para controlar los valores de susceptibilidad, ésta puede considerarse, en primera aproximación, proporcional a la cantidad de material ferromagnético en la muestra. Por supuesto, diferentes minerales ferromagnéticos tienen diferentes valores de susceptibilidad, por lo que los cambios mineralógicos dentro de la fracción ferromagnética, y no sólo su abundancia total, pueden tener efectos sobre el valor de la susceptibilidad (y de ahí la expresión “en primera aproximación”). A esto hay que añadir

que en el tipo de sedimentos analizados en este trabajo no siempre se cumple la premisa de que la susceptibilidad está controlada por la fracción ferromagnética: ésta puede ser tan escasa que las variaciones de susceptibilidad pueden deberse a variaciones en la proporción de materiales paramagnéticos del sedimento.

3.2.2 Ciclos de histéresis e imanación remanente isoterma

Parámetros de histéresis: definición y significado

El segundo experimento realizado sistemáticamente en todas las muestras recogidas ha sido la medida de ciclos de histéresis e imanación remanente isoterma (IRM, *Isothermal Remanent Magnetization*). Un ciclo de histéresis (Figura 3.1 A) nos informa de la dependencia de la imanación inducida (M) que adquiere una muestra en presencia de un campo magnético externo (H) a medida que este campo aumenta hasta alcanzar la saturación de la imanación de la muestra (tramo $0 \rightarrow 1$ de la Figura 3.1 A), luego disminuye hasta hacerse nulo ($1 \rightarrow 2$), a continuación aumenta en sentido contrario hasta saturar la imanación de la muestra en sentido contrario ($2 \rightarrow 3$), vuelve a disminuir hasta hacerse nulo y vuelve a aumentar en sentido positivo hasta volver a saturar la muestra ($3 \rightarrow 1$). Para materiales diamagnéticos el ciclo de histéresis consiste en una línea recta con pendiente negativa (y pequeña). Para los paramagnéticos, el ciclo es una línea recta con pendiente positiva mayor. Y para los ferromagnéticos desaparece el comportamiento lineal y el ciclo tiene el aspecto general de la Figura 3.1 A. A partir de un ciclo de histéresis se pueden obtener varios parámetros característicos que dependen de la mineralogía y del estado magnético de la muestra, principalmente los siguientes: la imanación de saturación (M_s), la imanación remanente de saturación (M_{rs}) y la fuerza coercitiva o coercitividad (H_c). Además de estos parámetros, la propia forma del ciclo proporciona mucha información sobre el posible estado magnético de la muestra (monodominio o SD, multidominio o MD, superparamagnético o SPM) e incluso sobre la posible coexistencia de dos fases magnéticas con coercitividades muy diferentes (en cuyo caso el ciclo tiene un estrechamiento característico cerca del origen de coordenadas, por lo que se le denomina de *cintura de avispa*). Los minerales ferromagnéticos (*sensu lato*) magnéticamente *intensos* (magnetita, maghemita, greigita) se caracterizan por valores elevados de M_s ; los magnéticamente *débiles* (goethita, hematites) por valores mucho menores de M_s . Los ferromagnéticos *blandos* (magnetita, maghemita, titanomagnetitas, titanomaghemitas) se caracterizan por tener coercitividades bajas; los minerales magnéticamente *duros* (goethita, hematites) por tener coercitividades altas o muy altas; y los *intermedios* (greigita, pirrotina) por tener coercitividades intermedias.

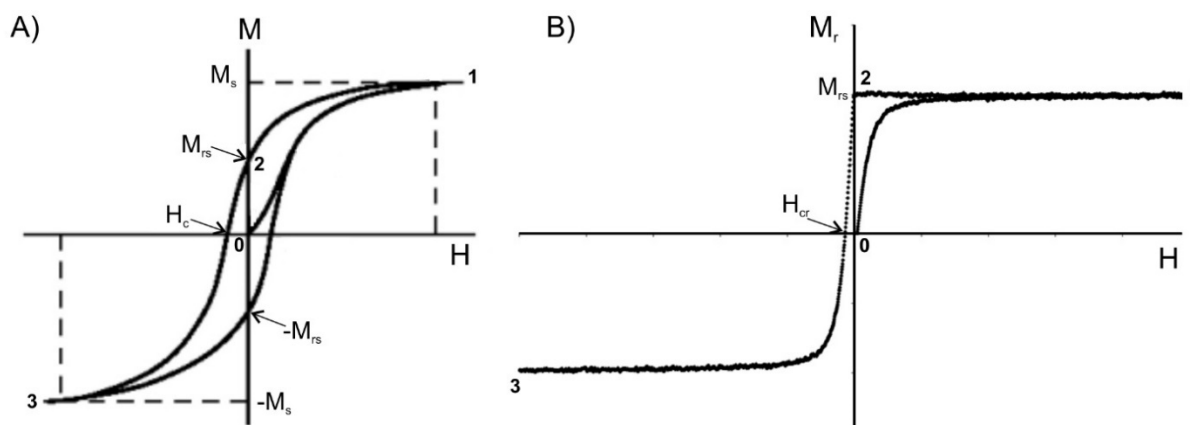


Figura 3.1. A) Ciclo de histéresis genérico y definición de parámetros de histéresis. B) Ciclo o curva de IRM genérico y definición de parámetros de remanencia.

Además de los ciclos de histéresis se han medido curvas (o ciclos) de adquisición y desimanación de la IRM (Figura 3.1 B). En este caso se aplica también un campo magnético externo creciente (H) a la muestra, pero en vez de medir la imanación inducida en la muestra en presencia del campo, lo que se hace es anular el campo tras cada paso incremental y medir la imanación *remanente* de la muestra. El campo externo se aumenta hasta que la remanencia satura (o hasta que se llega al máximo asequible al instrumento que se esté utilizando, tramo $0 \rightarrow 1$ de la Figura 3.1 B), luego se anula (tramo $1 \rightarrow 2$) y a continuación se aumenta en sentido contrario hasta saturar la remanencia de la muestra en sentido contrario (tramo $2 \rightarrow 3$). A partir de esta curva se definen también varios parámetros importantes que nos informan de la mineralogía y el estado magnético: la imanación remanente de saturación (M_{rs} , igual que la calculada a partir del ciclo de histéresis), y la coercitividad de la remanencia (H_{cr}) (ver por ejemplo Dunlop y Özdemir, 1997; Tauxe, 2010).

Un punto importante es que para el tipo de muestras analizadas en el presente trabajo, donde se tiene una matriz diamagnética y/o paramagnética muy abundante y una fracción ferromagnética muy escasa, los ciclos de histéresis presentan usualmente contribuciones paramagnéticas muy fuertes, casi dominantes. Un ejemplo típico puede verse en la Figura 3.2 (en negro), donde se observa que debido a la contribución paramagnética el ciclo tiene una tendencia lineal muy fuerte sobre la que se superpone el comportamiento ferromagnético característico. En esta situación, para calcular correctamente los parámetros de histéresis de la fracción ferromagnética es necesario corregir previamente el ciclo por esta contribución paramagnética. Esto se hace ajustando el ciclo a una recta por encima de un valor del campo aplicado determinado, y luego restando esta tendencia lineal a todo el ciclo. En la Figura 3.2 se muestra el resultado de esta corrección (en rojo), habiendo ajustado a una recta por encima de 250 mT (50% del campo máximo).

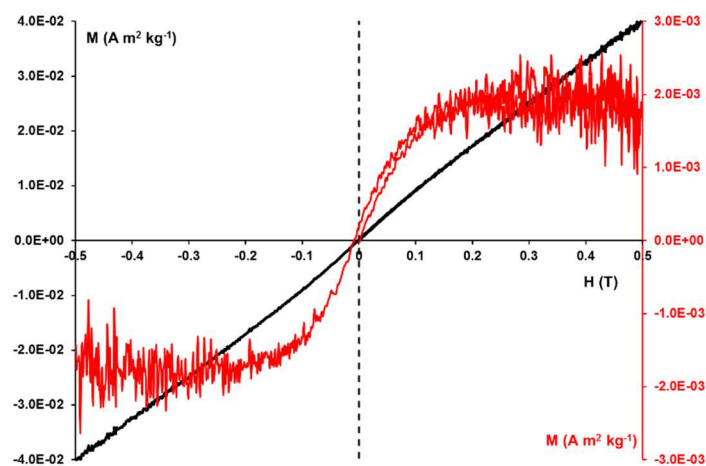


Figura 3.2. En negro, ciclo de histéresis afectado por una fuerte contribución paramagnética. En rojo, el mismo ciclo una vez eliminada la tendencia lineal paramagnética. (Muestra MM1+35+40 cm de la capa esferulítica de El Mimbral).

Equipo y dispositivo experimental: Coercivity Spectrometer

Para medir los ciclos de histéresis y de remanencia se ha utilizado un equipo *Coercivity Spectrometer* (también denominado *J-meter*) desarrollado por investigadores de la Universidad de Kazan (Jasonov et al., 1998) e instalado en el Laboratorio de Paleomagnetismo de Madrid. Este instrumento funciona de un modo distinto a los instrumentos más típicos de medida de histéresis e IRM, tales como el VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*, magnetómetro de muestra vibrante) de Micromag, por lo que es recomendable detallar su funcionamiento. El *Coercivity Spectrometer* consiste en una rueda sólida de metacrilato con un portamuestras situado cerca del borde externo (Figura 3.3). Esta rueda, en posición

vertical, es accionada por un motor hasta que alcanza una velocidad de giro de 22 Hz. En su giro, la muestra pasa por el interior de un electroimán y de dos bobinas sensoras, una de ella situada en el centro del electroimán y la otra fuera de él, situada 3/4 de rueda más adelante. El instrumento controla la intensidad de corriente eléctrica que circula por la bobina del electroimán, creando un campo magnético controlado en su interior. Cuando en su giro la muestra penetra en el espacio ocupado por este campo magnético, adquiere una imanación inducida. Esta imanación en movimiento genera por inducción una corriente eléctrica en la bobina sensora, que es traducida en una medida de la intensidad de la imanación inducida en la muestra. A continuación la muestra sale del interior del electroimán, dejando de estar expuesta al campo magnético, con lo que su imanación inducida desaparece, manteniéndose en cambio una imanación remanente portada exclusivamente por la fracción ferromagnética de la muestra. Tras 3/4 de giro, la muestra, con su imanación remanente, pasa a través de la segunda bobina sensora, generando en ella la correspondiente corriente eléctrica inducida, que de nuevo es traducida por la electrónica en intensidad de la imanación (esta vez remanente). El instrumento va haciendo aumentar progresivamente el valor del campo creado por el electroimán hasta alcanzar el valor máximo asequible al instrumento ($H_{\max}=500$ mT), tras lo cual el campo aplicado empieza a disminuir hasta hacerse cero y luego a aumentar en sentido contrario de nuevo hasta el valor máximo ($-H_{\max}$). Esto permite determinar el comportamiento tanto de la imanación inducida (M) como de la remanente (M_r) en función del campo aplicado. Asumiendo que las ramas ascendente y descendente (una vez alcanzada la saturación) de un ciclo de histéresis son antisimétricas, el instrumento detiene la medida al alcanzar el campo negativo máximo, no mide la rama en que el campo vuelve a aumentar desde $-H_{\max}$ hasta $+H_{\max}$, por motivos de ahorro de tiempo.

En sentido estricto, el *Coercivity Spectrometer* no mide exactamente un ciclo de histéresis, pues tras cada incremento del campo magnético aplicado la muestra sale de la zona afectada por dicho campo y permanece una fracción de segundo en campo cero (en realidad, en presencia del campo magnético ambiental del laboratorio, que puede aproximarse a cero en comparación con los campos que se alcanzan en el interior del electroimán). Un ciclo de histéresis propiamente dicho se mide aplicando un campo externo creciente (y luego decreciente y otra vez creciente) de modo continuo, sin disminuirlo a cero tras cada paso. Por consiguiente, el instrumento realmente somete la muestra a pequeños ciclos de histéresis parciales con campos máximos crecientes (y luego decrecientes), tal y como se esquematiza en la Figura 3.3.

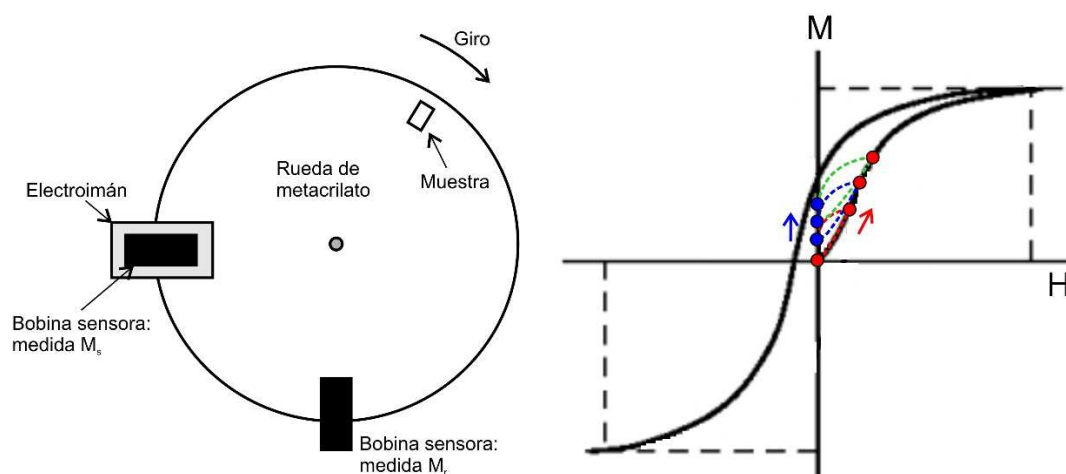


Figura 3.3. Esquema conceptual del proceso de funcionamiento y medida de la histéresis y la IRM con el *Coercivity Spectrometer*. Izquierda: esquema del instrumento. Derecha: esquema de la secuencia de medida. El material es sometido a pequeños ciclos de histéresis crecientes (colores rojo, azul y verde en la figura), midiéndose en cada paso los puntos extremos de esos miniciclos, representados por puntos rojos (imanación inducida) y azules (imanación remanente).

A pesar de esta sutileza, el procedimiento empleado por el instrumento permite trazar las envolventes de los pequeños ciclos de histéresis parciales (puntos rojos y azules de la Figura 3.3, derecha), que se corresponden con los ciclos de histéresis y remanencia reales, midiendo simultáneamente ciclos de histéresis y curvas de adquisición y luego desimanación e imanación en sentido contrario (*back demagnetization*) de la IRM, con una considerable economía de medios y tiempo. A partir de las curvas así obtenidas se pueden calcular los parámetros de histéresis y remanencia usuales definidos más arriba. El instrumento permite el control por parte del usuario de varios parámetros interesantes, como por ejemplo el número de veces que se repite la medida de cada paso, el campo máximo aplicado o el grado de suavizado (mediante splines cúbicos) con el que el software de control proporciona las curvas resultantes. Además, el paso de incremento del campo aplicado es de tan sólo 0.5 mT, con lo que se alcanza una muy buena resolución de las curvas (una curva completa con un campo máximo aplicado de 500 mT estará formada por 3000 puntos).

En este trabajo se ha utilizado en todas las muestras el campo máximo alcanzable por el instrumento (500 mT), cada punto se midió 9 veces (el máximo permitido por el instrumento), obteniéndose los valores medios correspondientes, y los datos fueron recogidos en bruto, sin realizar ningún suavizado. Además, antes de cada sesión de trabajo se efectuó una medida del portamuestras, incluyendo una cápsula de gelatina y papel de sujeción idénticos a los utilizados para medir las muestras. El instrumento resta este valor del portamuestras a todas las medidas subsiguientes. La preparación de las muestras consistió en la introducción de pequeños fragmentos, obtenidos desagregando el material ligeramente con un mortero de ágata, en cápsulas de gelatina del tipo utilizado para encapsular productos farmacéuticos. Este material se compactó con un retaco de plástico, rellenándose la cápsula a presión con una pequeña bola de papel de celulosa. Dado que las cápsulas utilizadas son ligeramente más pequeñas que el espacio del portamuestras, se envolvieron en un pequeño pedazo de papel de celulosa hasta hacer presión con las paredes del portamuestras. Una vez que comienzan las medidas, debido a la alta velocidad de giro del instrumento, la fuerza centrífuga es muy superior a cualquier otra fuerza (gravedad, aceleración debida a la vibración, etc.) y es muy difícil que las muestras o los fragmentos dentro de las cápsulas experimenten movimientos relativos entre sí.

Cálculo de los parámetros de histéresis y errores asociados

En Paleomagnetismo clásico es usual calcular los parámetros de histéresis y remanencia descritos más arriba sin asociarles ningún error experimental. Como ya se dijo para la susceptibilidad, esto es válido siempre que el contenido en ferromagnéticos de la muestra sea lo suficientemente elevado, en cuyo caso la calidad de los ciclos y las curvas de IRM es muy alta, el cálculo de los parámetros no tiene ningún problema y los errores son despreciables. En el presente trabajo la mayoría de las muestras tratadas tienen contenidos en ferromagnéticos bajos o muy bajos, lo que hace que tanto los ciclos de histéresis como las curvas de IRM medidas con el *Coercivity Spectrometer* estén muy afectados por el ruido instrumental. La Figura 3.2 muestra un ejemplo representativo de ciclo de histéresis y la Figura 3.4 muestra una curva de IRM típica de muestras con contenidos ferromagnéticos moderados (hay casos con contenidos bastante inferiores y niveles de ruido mucho mayores). En esta situación parece evidente que hay que refinar el procedimiento de cálculo de los parámetros (por ejemplo, no son aplicables los algoritmos de cálculo empleados por el software de control del *Coercivity Spectrometer*). También es evidente que hay que estimar un margen de error asociado a cada uno de los parámetros, para poder comparar distintas muestras entre sí y poder determinar si las diferencias observadas entre ellas son significativas y reales o por el contrario están dentro de estos márgenes de error. A continuación se detalla cómo se ha calculado

cada uno de los parámetros de histéresis y remanencia a partir de este tipo de curvas y cómo se ha estimado el error correspondiente:

Imanación remanente de saturación (M_{rs}). En nuestro caso se ha utilizado un instrumento que sólo alcanza campos máximos de 500 mT. Por ello, al máximo valor de la IRM alcanzado hemos preferido denotarlo como IRM_{500mT} , en vez de M_{rs} o SIRM, pues para minerales de alta coercitividad como la hematites y sobre todo la goethita un campo de 500 mT no es capaz de producir la saturación de la muestra. Esto es meramente una cuestión de nomenclatura, ya que la goethita tampoco se satura en campos de 1 T, que son los que se alcanzan usualmente en otro tipo de equipos como el VSM de Micromag. Lo principal para poder comparar distintos trabajos entre sí es que quede claro con qué campo máximo se ha medido esta M_{rs} (o IRM_{500mT} en nuestro caso). Para calcular la IRM_{500mT} a partir de las curvas típicas en este trabajo (Figura 3.4), se ha calculado una media de los valores de IRM entre 450 y 500 mT en la rama de relajación de la IRM, es decir en la parte del ciclo en que el campo externo disminuye desde 500 hasta 0 mT. A este valor de la IRM_{500mT} se le ha asignado un error igual a la desviación típica de la media (1σ).

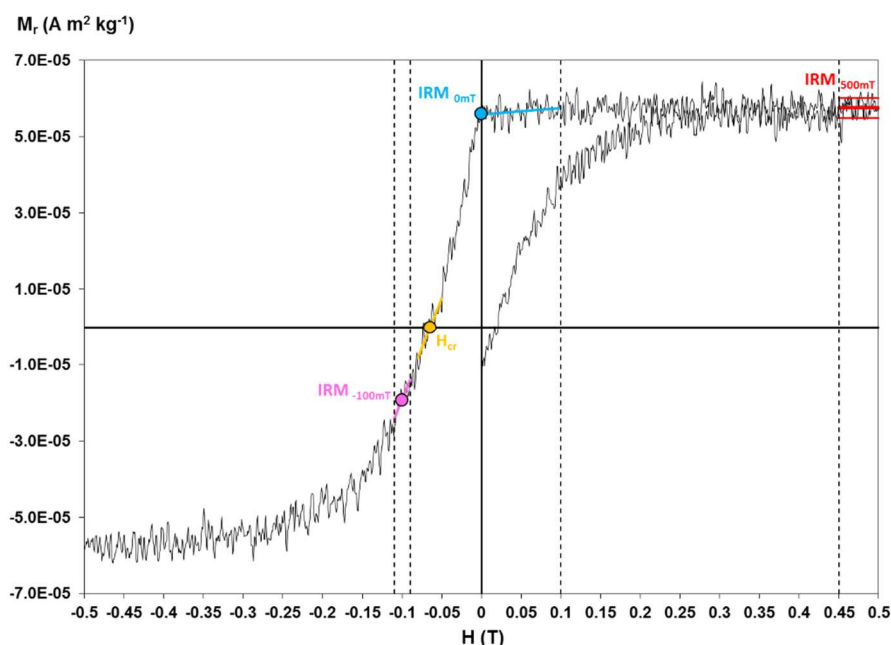


Figura 3.4. Curva típica de adquisición y desimanación de la IRM (arcilla del Daniense de Branch Stream, BS+26+27 cm) y esquema del cálculo de los parámetros de remanencia: IRM_{500mT} (línea roja gruesa = media entre 500 y 450 mT; líneas rojas finas = desviación típica de la media); IRM_{0mT} (línea azul = ajuste lineal entre 100 y 0 mT; punto azul = corte con el eje y); H_{cr} (línea naranja = ajuste lineal; punto naranja = corte con el eje x); e IRM_{100mT} (línea rosa = ajuste lineal entre -90 y -110 mT; punto rosa = punto medio).

Además, se ha sumado al error de todas las muestras un error fijo de $\Delta IRM_{fijo} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ asociado con el error del portamuestras y de las cápsulas. La razón para introducir este error fijo adicional es que muchas muestras presentaban valores de IRM_{500mT} sólo un poco superiores a los del portamuestras en vacío. Como las curvas de las muestras se obtienen siempre restando a las medidas de cada muestra las curvas previamente obtenidas para el portamuestras, un posible error en la medida del portamuestras se propagará también a las curvas de las muestras. A esto hay que añadir que las curvas del portamuestras se obtienen midiendo no sólo el portamuestras del instrumento (que es siempre el mismo), sino también una cápsula de gelatina y un trozo de papel similares (pero no idénticos) a los que se emplean para preparar y fijar cada muestra. Esto tiene muy poca importancia para muestras intensas, pero para muestras débiles puede suponer una fuente importante de error. Para estimar esta fuente de error se midió 20 veces el

portamuestras del instrumento, utilizando 10 cápsulas de gelatina distintas y 10 trozos de papel distintos similares a los empleados para rellenar el portamuestras y fijar las cápsulas a las paredes del mismo. Para estas 20 medidas se calculó la IRM_{500mT} correspondiente y a partir de ahí se calculó la desviación típica de la media de estos 20 valores, obteniéndose los citados $4 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, que se añaden como error fijo al ΔIRM_{500mT} estadístico de las muestras.

Coercitividad de la remanencia (H_{cr}). Este parámetro, correspondiente al punto de corte con el eje x de la curva de desimación de la IRM, se ha calculado realizando un ajuste lineal de la curva en el entorno del punto de corte (Figura 3.4). El rango de ajuste ha sido variable y diferente para cada muestra, en función de la coercitividad de cada una de ellas, del nivel de ruido y de la forma de la curva, y en general cubre un intervalo total de aproximadamente 10-40 mT, dependiendo de la muestra. Una vez obtenido el ajuste lineal de la forma

$$M_r = m \cdot H + n \quad (4)$$

se calcula el punto donde esta recta corta al eje x según la expresión

$$H_{corte} = -n/m \quad (5)$$

y el valor absoluto es el valor asignado a la H_{cr} . El ajuste lineal (por mínimos cuadrados) proporciona los parámetros de la recta (pendiente m y término independiente n) con unos rangos de error típicos (Δm y Δn). Para estimar el error asociado a H_{cr} se ha usado el método estándar de propagación de errores (Sánchez del Río, 1989), asumiendo una postura pesimista acerca de los mismos. Según este método, dada una función cualquiera $z(x,y)$, los errores de las variables Δx y Δy se propagan a z según la regla general

$$\Delta z = \left| \frac{\partial z}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial z}{\partial y} \right| \Delta y \quad (6)$$

Aplicando esta regla al caso concreto de H_{cr} se obtiene

$$\Delta H_{cr} = \left| \frac{1}{m} \right| \Delta n + \left| \frac{n}{m^2} \right| \Delta m \quad (7)$$

A esta estimación del error se le ha añadido, para todas las muestras, un error fijo adicional de $\Delta H_{cr \text{ fijo}} = 1 \text{ mT}$. El motivo es el mismo que se ha discutido para el cálculo del error asociado a la IRM_{500mT} . Para las 20 medidas del portamuestras en vacío (con cápsula de gelatina y trozo de papel) se calculó la H_{cr} correspondiente, y después la desviación típica de la media de estos 20 valores, que resultó ser de aproximadamente 1 mT. Es evidente que añadir este error máximo de 1 mT a todas las muestras, independientemente de su intensidad, es pesimista. Más realista sería asignar a cada muestra un error fijo inversamente proporcional al cociente entre su IRM_{500mT} y la IRM_{500mT} media de las 20 medidas del portamuestras, pero se ha preferido ser pesimista y simplificar los cálculos.

Finalmente, hay que añadir un comentario acerca de las unidades que se utilizan para cuantificar H_{cr} . Siendo estrictos, un campo magnético externo H ha de medirse en A/m (en el Sistema Internacional) o en Oe (en el sistema cegesimal), y por tanto lo mismo sucede con H_{cr} (y H_c). El campo magnético total, B , definido como

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad (8)$$

(en el SI), se mide en Teslas (T) o en militeslas (mT). En este trabajo, no obstante, se ha optado por seguir la práctica habitual en Paleomagnetismo y magnetismo de rocas de expresar H_{cr} y H_c en mT. Esta práctica se justifica porque habitualmente los instrumentos de medida de histéresis y remanencia expresan el campo magnético aplicado H en Oe (tal es el caso del *Coercivity Spectrometer*) y por la circunstancia de que la definición de unidades en los sistemas internacional y cgs hacen que 10 Oe equivalgan a 1 mT (en el vacío), con lo que la conversión de una unidad en otra es inmediata. Estrictamente, si se miden la coercitividad y la coercitividad de la remanencia en mT, sería más apropiado desde un punto de vista formal representarlas como B_c y B_{cr} . Aquí se sigue la práctica habitual de representarlas como H_c y H_{cr} , aunque expresándolas en mT en lugar de en A/m.

Cociente S_{100mT} . El tercer parámetro que se ha calculado a partir de las curvas de IRM es el cociente S_{100mT} , definido como

$$S_{100mT} = -1 \cdot \frac{IRM_{-100mT}}{IRM_{500mT}} \quad (9)$$

Este parámetro (y las otras variantes de *S-ratio* que se suelen utilizar, como por ejemplo el S_{300mT}) informa de la proporción que guardan entre sí las contribuciones de minerales de baja coercitividad frente a los de alta coercitividad. Así, valores de S_{100mT} cercanos a la unidad indican que la mayor parte de la fracción ferromagnética de la muestra alcanza la saturación o está muy cerca de ella con campos tan bajos como 100 mT, siendo por tanto de baja coercitividad (tipo magnetita y titanomagnetitas). Cuando la presencia de minerales de alta coercitividad (hematites, goethita) aumenta, los valores de S_{100mT} se hacen menores e incluso pueden llegar a ser negativos (cuando la coercitividad de la remanencia es superior a 100 mT).

En nuestro caso, para calcular la IRM_{-100mT} se ha ajustado a una recta la parte de la curva de desimanación de la IRM comprendida entre -90 y -110 mT (Figura 3.4) y se evalúa el valor de esta recta para un campo de -100 mT (punto medio). De nuevo, este ajuste lineal proporciona los parámetros de la recta con sus errores asociados y se ha usado la ecuación 6 para estimar la propagación de estos errores al valor de IRM_{-100mT} . Para calcular el error asociado al S_{100mT} se ha empleado la misma expresión (6) aplicada a este caso concreto.

Parámetro de relajación de la IRM (δM). El propio modo de funcionamiento del *Coercivity Spectrometer* permite obtener información adicional sobre la presencia de material superparamagnético en las muestras. Debido a que el instrumento fue diseñado para medir simultáneamente curvas de histéresis y de remanencia, se da la circunstancia de que un ciclo de remanencia completo incluye una rama que aquí se denominará de *relajación* de la IRM. Efectivamente, después de alcanzar el valor máximo de H (500 mT) y de que la IRM se sature (o se acerque lo más posible a la saturación), el instrumento hace disminuir progresivamente el valor de H hasta que se anula antes de empezar a aplicar un campo en sentido contrario (rama entre los puntos 1 \rightarrow 2 de la Figura 3.1 B), y en esta rama también se mide la remanencia. Esto es algo distinto de lo que sucede con otros instrumentos, en los que el procedimiento habitual es medir las curvas de IRM independientemente de los ciclos de histéresis, lo que permite medir sólo las ramas 0 \rightarrow 1 y 2 \rightarrow 3, que son suficientes para calcular los parámetros M_{rs} y H_{cr} , que son los que habitualmente interesan, con el consiguiente ahorro de tiempo. Al medir siempre la rama 1 \rightarrow 2 del ciclo de IRM, el *Coercivity Spectrometer* permite observar fenómenos de relajación térmica de la IRM. Una vez que H empieza a disminuir, las partículas ferromagnéticas cuyas coercitividades de la remanencia estén por encima de H pueden empezar a relajarse térmicamente: la fluctuación térmica a la temperatura del

laboratorio puede ser capaz de desorganizar (desorientar) la remanencia del material, siempre que sus tiempos característicos de relajación sean inferiores a los tiempos propios del experimento. Utilizando un campo máximo de 500 mT y midiendo 9 veces cada punto de las curvas, el *Coercivity Spectrometer* emplea aproximadamente 5-6 minutos en medir la rama de relajación $1 \rightarrow 2$. Por ejemplo, las partículas con coercitividades en el rango alto del campo (cerca de 500 mT), y con tiempos de relajación inferiores a 5-6 minutos se relajarán efectivamente, lo que podrá apreciarse en el ciclo de IRM como una disminución de la IRM a lo largo de la rama de relajación. En este caso diremos que parte del material está en estado superparamagnético en una escala de tiempos similar a la del experimento (es decir menor o igual a 5-6 min). Puesto que el tiempo de relajación está relacionado con el tamaño característico de las partículas o los cristales del material, esto indicará que una parte del material tiene tamaños de grano muy pequeños.

Siendo estrictos, hay que decir que una relajación de la IRM se podría deber en principio no sólo a la presencia de material superparamagnético (muy fino), sino también, paradójicamente, a la presencia de material multidominio de grano muy grueso con H_{cr} muy baja. No obstante, para minerales de alta coercitividad y baja imanación de saturación, como la hematites y la goethita (Dunlop y Özdemir, 1997), los tamaños típicos de la transición monodominio-multidominio son muy grandes, y, una vez saturados estos granos grandes, los bajos valores del campo interno desimanador (H_d), responsable del establecimiento de dominios, hacen que sea difícil nuclear nuevas paredes entre dominios, que la imanación remanente experimente muy poca o nula relajación y que los granos permanezcan de forma efectiva muy cerca de la saturación (Kletetschka et al., 2000; Dunlop y Kletetschka, 2001). Esto indica que para minerales de alta coercitividad, una relajación apreciable de la IRM en la rama de relajación del ciclo de remanencia medido con el *Coercivity Spectrometer* se deberá principalmente a la presencia de material superparamagnético, es decir de grano muy fino. Para minerales de baja coercitividad y alta imanación de saturación, como la magnetita u otros términos del sistema de solución sólida de las espinelas, con valores muy altos de H_d y fuerte tendencia a dividirse en dominios, sí es esperable que una relajación de la IRM pueda deberse tanto a una fracción superparamagnética muy fina como a una fracción multidominio de grano muy grueso y muy baja coercitividad. Para estos minerales, no obstante, la relajación de la IRM se empezará a observar cuando el campo externo aplicado descienda a valores bajos, mientras que para minerales de muy alta coercitividad como la hematites y especialmente la goethita (como es el caso de las muestras analizadas en este trabajo), es esperable que la fracción superparamagnética empiece a relajarse para valores mucho mayores de campo, próximos al máximo de 500 mT alcanzable por el *Coercivity Spectrometer*.

Para intentar cuantificar este efecto, que de hecho se observa en muchas de las muestras tratadas en este trabajo, se ha definido un nuevo parámetro que denominaremos *parámetro de relajación de la IRM* y que se denotará como δM , definido como:

$$\delta M = \frac{IRM_{500mT} - IRM_{0mT}}{IRM_{500mT}} \cdot 100 \quad (10)$$

Este nuevo parámetro se expresará en % y su error asociado se estimará aplicando la ecuación (6) de propagación de errores a la expresión concreta (10). Ya se ha explicado cómo se estima el valor de IRM_{500mT} . Para estimar la IRM_{0mT} a partir de una curva con ruido instrumental lo que se ha hecho es ajustar a una recta por mínimos cuadrados la parte de la curva de relajación comprendida entre $H = 100$ mT y $H = 0$ mT, calculando después el punto de corte de esta recta con el eje y (el término independiente de la relación lineal). El ajuste por mínimos cuadrados nos proporciona directamente el error típico asociado a este término independiente y por tanto a la IRM_{0mT} . Utilizando este parámetro δM podremos comparar cuantitativamente el nivel de relajación experimentado por la IRM de distintas muestras.

Desafortunadamente, no es posible encontrar una relación cuantitativa entre el espectro de la rama de relajación de la IRM y el rango de tiempos de relajación (y por tanto de tamaños característicos). Esto se debe a que a lo largo de la rama de relajación están variando simultáneamente dos parámetros independientes, el tiempo t y el campo magnético externo aplicado H , no siendo posible discriminar el efecto de cada uno de ellos en la relajación. Así, una caída en la IRM del 10%, pongamos por caso, acumulada durante toda la rama, podría deberse tanto a una población de granos ferromagnéticos con una coercitividad de la remanencia de 250 mT y un tiempo de relajación característico inferior a 3 minutos, como a una población con coercitividad de la remanencia de 100 mT y tiempo de relajación menor que 1.2 minutos, siendo imposible *a priori* resolver esta ambigüedad. Lo que sí se puede afirmar sin ambigüedad es que si la IRM empieza a experimentar relajación cuando el campo H disminuye por debajo de un valor de H_{rel} , entonces estamos seguros que esa relajación se debe a partículas cuya coercitividad de la remanencia cumple forzosamente $H_{cr} > H_{rel}$.

Imanación de saturación (M_s). Como se ha mencionado, antes de calcular los parámetros de histéresis se han corregido los ciclos de histéresis de la tendencia lineal debida a la fracción paramagnética. Sobre el ciclo corregido, la imanación de saturación se ha estimado calculando la media de los valores de imanación medidos a lo largo de la rama 1 \rightarrow 2 del ciclo de histéresis corregido entre el campo máximo (500 mT) y el valor del campo a partir del que se ha ajustado la corrección paramagnética (250 mT en casi todos los casos). El error asociado se ha estimado mediante la desviación típica de esta media. Es importante señalar que para muestras con contribuciones ferromagnéticas pequeñas y por tanto con una relación señal/ruido muy baja en los ciclos de histéresis, una corrección por fracción paramagnética mínimamente aceptable requiere ajustar los ciclos a una recta por encima de aproximadamente 250 mT (50% del campo máximo). Si se hacen ajustes que *a priori* parecen más razonables, por ejemplo a partir de 400 mT (80% del campo máximo), se comprueba que no se es capaz de promediar el ruido de baja frecuencia que afecta a las medidas y la corrección puede dar lugar en los peores casos a resultados absurdos. Para muestras débiles, la corrección por fracción paramagnética se convierte en un factor crítico que introduce gran incertidumbre en el valor de M_s calculado después, ya que este M_s es altamente sensible al porcentaje del campo máximo a partir del cual se realiza el ajuste lineal. Para muestras intensas, por el contrario, se comprueba que este porcentaje de ajuste es un factor muy poco importante (siempre que esté por encima del 50%) y los resultados no varían significativamente al cambiarlo.

Otra inconveniencia que aparece al tener que corregir de fracción paramagnética es que para muestras dominadas por minerales de alta o muy alta coercitividad, como la goethita o la hematites, al campo máximo asequible al *Coercivity Spectrometer* (500 mT) no es suficiente para alcanzar la saturación. Para estas muestras la corrección paramagnética elimina simultánea e inevitablemente parte de la contribución ferromagnética al ciclo de histéresis. A pesar de esto, como se verá en el capítulo de resultados, los parámetros de histéresis calculados para estas muestras todavía se aproximan lo suficiente a los reales como para resultar indicativos de la mineralogía de la muestra.

Coercitividad (H_c). A partir del ciclo de histéresis corregido, la coercitividad se ha calculado realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados a la parte de la rama 2 \rightarrow 3 del ciclo situada alrededor del punto de corte con el eje x , de modo similar a como se ha hecho para calcular H_{cr} . Del mismo modo, el error asociado se ha estimado aplicando la ecuación (6) a la expresión que nos da este punto de corte, propagando los errores típicos asociados a los parámetros del ajuste lineal. Al contrario de lo que sucede con M_s , la coercitividad es mucho menos sensible a la corrección paramagnética, variando poco cuando se varía el porcentaje del ajuste lineal paramagnético, incluso para muestras débiles.

Diagramas de Day

El concepto de *estado magnético* surge del hecho de que los materiales ferromagnéticos, siempre que el tamaño de las partículas supere un valor crítico que depende de la mineralogía y de la forma de dichas partículas, no presentan una imanación remanente uniforme en todo su interior, sino que el material se divide en zonas o *dominios*, dentro de los cuales la imanación remanente es uniforme, pero teniendo la imanación de distintos dominios diferentes direcciones. Un material cuyos tamaños típicos de partícula se encuentran por encima de ese umbral se dice que se encuentra en estado multidominio (MD) y su coercitividad e imanación remanente disminuyen considerablemente. Si los tamaños son inferiores, se encuentra en estado monodominio (SD), con valores mayores de coercitividad e imanación remanente. Hay un rango de tamaños muy próximo al umbral crítico para el que el material se divide en dominios, pero sólo unos pocos, en cuyo caso se dice que se encuentra en estado pseudomonodominio (PSD), presentando características híbridas. Existe otro tamaño crítico, siempre mucho menor que el que conduce a la transición SD → MD, que separa el comportamiento SD de otro tipo de comportamiento que presentan las partículas muy pequeñas, el *superparamagnetismo* (SPM). Este comportamiento o estado magnético se caracteriza por valores prácticamente nulos de la coercitividad: la relajación térmica de la imanación de las partículas es tan rápida que se vuelven incapaces de portar ninguna imanación remanente en la escala de tiempos de los experimentos de laboratorio. El estado superparamagnético, y por tanto el tamaño crítico que define la transición SPM → SD, depende por tanto de la temperatura: un material que a temperatura ambiente se comporta superparamagnéticamente puede pasar a estado monodominio si se disminuye mucho su temperatura (por ejemplo sumergiéndolo en nitrógeno líquido o llevándolo a la temperatura del helio líquido).

Para explorar, mediante medidas macroscópicas, el estado magnético de una muestra se ha utilizado tradicionalmente el diagrama de Day (Day et al., 1977). Este diagrama consiste en la representación del cociente M_{rs}/M_s frente al cociente H_{cr}/H_c . Para el caso de la magnetita, que es el mineral más importante en Paleomagnetismo clásico y por tanto uno de los más estudiados, Day et al. (1977) ya efectuaron un cálculo cuantitativo de los valores típicos de estos cocientes para los distintos estados magnéticos, subdividiendo el espacio de fases (H_{cr}/H_c , M_{rs}/M_s) en las regiones típicamente ocupadas por muestras en los estados SD, PSD, MD y SPM. Posteriormente, Dunlop (2002) realizó un cálculo más realista de los límites que definen estas regiones para el caso de la magnetita, modificando ligeramente el diagrama de Day (Figura 3.5). Además, este autor estimó los valores típicos de los cocientes H_{cr}/H_c y M_{rs}/M_s para muestras de magnetita formadas por mezclas de términos SD y MD, trazando las curvas típicas de variación de estos cocientes en función del porcentaje de la fracción MD en la mezcla, obteniendo diferentes curvas en función de las características precisas (tamaños y formas) de los términos extremos SD y MD de la mezcla.

Según Thompson y Oldfield (1986), cuando una muestra contiene cantidades importantes de material en estado superparamagnético, sus valores de M_{rs}/M_s decrecen considerablemente, mientras que los valores de H_{cr}/H_c se ven menos afectados (siempre que siga habiendo una fracción apreciable en estado SD, PSD o MD). Esto hace que las muestras aparezcan desplazadas hacia abajo en el diagrama de Day, en la parte baja de las regiones MD y PSD o por debajo de ésta. Por el contrario, Dunlop (2002) sugiere que las muestras dominadas por la presencia de material superparamagnético presentan cocientes H_{cr}/H_c anormalmente altos, debido a que el material SPM domina el ciclo de histéresis, lo que hace que el valor de H_c calculado sea muy cercano a cero, pero no contribuye en absoluto a la curva de IRM, que sigue informando de la H_{cr} de la fracción SD, PSD o MD que haya en la muestra. Según este autor, las muestras dominadas por material SPM caen en la región comprendida entre las dos líneas rojas discontinuas de la

Figura 3.5, pudiendo extenderse hasta valores de $H_{cr}/H_c = 100$. En este trabajo se ha representado sistemáticamente el Diagrama de Day modificado según Dunlop (2002). Un punto muy importante a tener en cuenta es que los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son válidos únicamente para la magnetita, sirviendo también como orientación para las titanomagnetitas, pero son completamente inválidos para otros minerales (goethita, hematites, pirrotina, etc.). Para estos minerales no se dispone de suficiente información como para calcular los límites entre las regiones ni el comportamiento de mezclas. No obstante, sí existe hoy en día una cantidad importante de información empírica sobre qué regiones del diagrama de Day suelen ocupar las muestras dominadas por los distintos minerales ferromagnéticos. Esta información ha sido compilada por Peters y Dekkers (2003) y aparece recogida en la Figura 3.6, que servirá de guía en el presente trabajo y que aparecerá mencionada en distintos apartados.

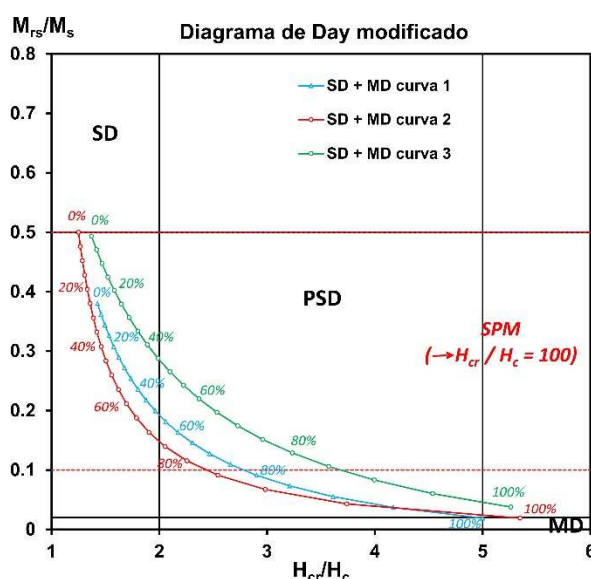


Figura 3.5. Diagrama de Day modificado, con los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de Dunlop (2002). Para estas curvas se ha representado un punto por cada incremento del 5% en el contenido en la fracción MD.

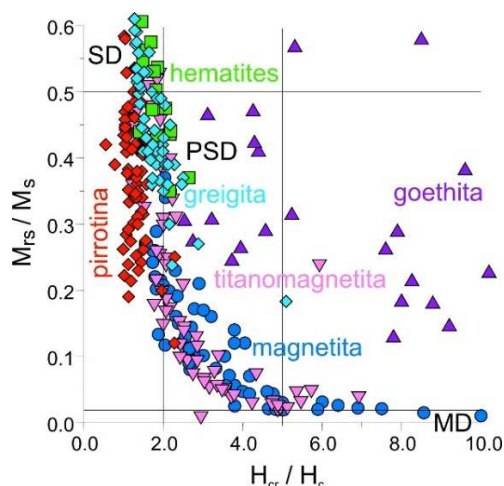


Figura 3.6. Posiciones en el diagrama de Day de muestras dominadas por diferentes minerales magnéticos (modificado de Peters y Dekkers (2003)). Los límites entre regiones son los recalculados por Dunlop (2002).

3.2.3 Imanación remanente isoterma a alto campo: imanador de pulsos

Dado que el *Coercivity Spectrometer*, utilizado para medir sistemáticamente los ciclos de IRM de todas las muestras, sólo alcanza campos magnéticos máximos de 500 mT, también se midieron curvas de

IRM de algunas muestras seleccionadas especialmente interesantes con otro equipo capaz de alcanzar campos magnéticos mucho mayores. Con ello se ha pretendido caracterizar en un rango más amplio de campos el espectro de coercitividades de la remanencia de estas muestras. El instrumental utilizado en este caso ha sido un imanador de pulsos IM-10-30 (*ASC Scientific*) para impartir la IRM y un magnetómetro de muestra rotante JR-5A (Agico) para medirla tras cada paso. Para casi todas las muestras sometidas a este experimento se alcanzaron campos máximos de ~ 2.2 T, excepto para la muestra de la lámina de impacto de Agost, donde el campo máximo alcanzó los 4.92 T. Con estas medidas ha sido posible discernir si las fases de alta coercitividad detectadas en muchas de las muestras alcanzaban la saturación de la IRM en estos campos altos o no. Durante la realización de los experimentos se puso un cuidado especial en que los tiempos transcurridos entre la imanación de la muestra y la medida de su IRM fuesen los mismos tanto para cada paso incremental de imanación como para todas las muestras. Esto se hizo cronometrando el tiempo y dejando pasar exactamente 3 minutos entre el pulso magnético y el comienzo de la medida de la IRM. Con esto se intenta que los posibles efectos debidos a la presencia de material superparamagnético, que harían que la IRM decreciese desde el momento de su impartición hasta el de la medición, sean al menos coherentes para todas las muestras, a pesar de no ser medibles con este experimento.

3.2.4 Test de Lowrie

Algunas muestras seleccionadas se han sometido al test o experimento de Lowrie (Lowrie, 1990), consistente en la impartición de una IRM en tres ejes ortogonales y la posterior desimanación térmica de esa IRM. Dado que todas las muestras estaban formadas por sedimentos fragmentados, poco compactados e irregulares, el primer paso fue preparar muestras compactas, fácilmente orientables y susceptibles de ser calentadas a alta temperatura sin desintegrarse. El procedimiento seguido para ello fue el siguiente. Primero se obtuvo un polvo grueso a partir de las muestras mediante molienda manual en un mortero de ágata. Después se mezcló una cantidad conocida de muestra con silicato sódico hidratado (*waterglass*, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hasta formar una pasta líquida de alta viscosidad con la que rellenar el interior de cajitas cilíndricas de policarbonato de tamaño estándar (aproximadamente 8 cm^3), que sirvieron de molde. Para evitar que la pasta se adhiriese fuertemente a las paredes interiores de las cajitas al secarse, previamente el interior de las cajas se había forrado con un pequeño trozo de película plástica (*film* usado para conservación de alimentos). Para facilitar la extracción de la muestra tras su secado se colocó una chincheta en el fondo de cada cajita, entre el fondo y el *film* plástico (sin hacer contacto directo con la muestra), con la punta saliendo por un pequeño agujero situado en el centro del fondo de las cajitas cilíndricas. Una vez rellenas de la mezcla de muestra y silicato sódico, las cajitas se colocaron sobre un bastidor de poliespan con ranuras, especialmente construido para acomodar las cajitas y las puntas de las chinchetas que asomaban por su fondo. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante varios días, protegiéndolas de la caída accidental de polvo. Una vez secas, las muestras cilíndricas se extrajeron de los moldes haciendo presión sobre la punta de las chinchetas y después retirando la camisa de *film* plástico.

El siguiente paso fue desimantar las muestras así preparadas mediante campos alternos decrecientes (desimanación AF), haciendo uso de un desimanador de AF modelo Schonstedt GSD-5 y con un campo máximo de 100 mT. Esta desimanación previa se realizó para eliminar o minimizar cualquier posible remanencia deposicional adquirida por la muestra durante su secado. A continuación se realizó el experimento de Lowrie propiamente dicho. Mediante el imanador de pulsos se impartió una IRM en tres ejes ortogonales, aplicando sucesivamente en cada uno de los ejes campos de 2, 0.4 y 0.12 T, en este orden (en algunas muestras los campos aplicados fueron 2.2, 0.3 y 0.1 T). Con esto se consigue separar la IRM en tres componentes en la dirección de los tres ejes, en función de las coercitividades de la remanencia típicas

de las distintas poblaciones de minerales ferromagnéticos presentes en la muestra. El eje de alto campo (2 o 2.2 T, según el caso) retiene la imanación de las partículas cuya H_{cr} está comprendida entre el campo intermedio (0.4 o 0.3 T, según los casos) y el campo máximo. El eje de campo intermedio retiene la IRM de las partículas con H_{cr} comprendida entre el campo intermedio y el campo bajo (0.1 o 0.12 T, según los casos), y el eje de campo bajo retiene la IRM de las partículas cuya H_{cr} está entre el campo bajo y cero. Los ejes ortogonales elegidos son los mismos que luego se miden independientemente con el magnetómetro, de modo que se puede analizar el comportamiento de cada una de las tres componentes de la IRM por separado.

Una vez impartida y medida la IRM inicial, se comienza con la rutina de desimanación térmica progresiva: cada paso de desimanación (i) consiste en calentar las muestras hasta una temperatura T_i , manteniendo esa temperatura durante 30-60 minutos para asegurar que se alcanza el equilibrio térmico, tras lo cual las muestras se dejan enfriar apantalladas de cualquier campo magnético externo hasta alcanzar la temperatura ambiente; tras cada paso se mide la IRM que queda sin desimantar y se continúa con el siguiente paso de desimanación calentando hasta $T_{i+1} > T_i$. Estas medidas se efectuaron en el interior de un conjunto de bobinas de Helmholtz ortogonales, para anular (o minimizar) el campo magnético ambiental en el entorno inmediato del magnetómetro y disminuir por tanto el ruido instrumental introducido por posibles imanaciones viscosas. La desimanación térmica se ha efectuado con un horno Schonstedt TSD-1. El gradiente térmico en el interior del horno se conocía previamente y se ha puesto un cuidado especial en colocar las muestras siempre en la misma posición relativa y a la misma distancia de la boca del horno. Además, el eje z de las muestras (eje del cilindro) se invirtió de posición en cada paso de calentamiento, como medida adicional para minimizar el ruido magnético espurio en las medidas que podría resultar de la adquisición de imanaciones no deseadas durante el enfriamiento. Como método de control de los posibles cambios mineralógicos que se pueden producir en las muestras durante el calentamiento se midió la susceptibilidad magnética tras cada paso de calentamiento. Con esta metodología se obtiene información sobre las temperaturas de desbloqueo y de Curie de las poblaciones de partículas ferromagnéticas imanadas en la dirección de cada uno de los ejes, conociendo simultáneamente sus coercitividades de la remanencia. Esto permite, en muchos casos, identificar inequívocamente los minerales ferromagnéticos presentes en la muestra.

3.2.5 Ciclos termomagnéticos

El experimento magnético por excelencia utilizado para investigar en detalle la mineralogía de la fracción ferromagnética de una muestra es la medida de *ciclos termomagnéticos* (también llamados *curvas de Curie* o *curvas termomagnéticas*). Fundamentalmente existen dos tipos de medidas termomagnéticas: las que miden el cambio de la susceptibilidad de una muestra en función de la temperatura y las que miden el cambio de la imanación de saturación de la muestra en función de la temperatura (Tauxe, 2010). La diferencia entre ambos tipos de experimento radica simplemente en la intensidad del campo magnético externo que se aplica a la muestra, siendo muy bajo en el primer caso y alto en el segundo. En este trabajo se han medido ciclos termomagnéticos a campo alto, obteniendo por tanto la evolución de M_s (T). La muestra es sometida a un campo magnético intenso y constante en el tiempo, con el objetivo de saturar su imanación (o llevarla cerca de la saturación), y siempre bajo ese campo es calentada paulatinamente hasta una temperatura elevada (superior a las temperaturas de Curie de todos los minerales cuya presencia se quiera investigar), midiendo el comportamiento de la imanación durante el proceso. Tras alcanzar la temperatura máxima, se mide la rama de enfriamiento del ciclo, también controlando los valores de M_s (T). Cada mineral ferromagnético (*sensu lato*) viene caracterizado por una temperatura crítica por encima de la

cual desaparece el comportamiento ferromagnético y el mineral se comporta de modo paramagnético. En las curvas de $M_s(T)$ esta transición aparece reflejada como una caída al alcanzarse esta temperatura crítica. Para los minerales ferromagnéticos (*sensu stricto*, ej. hierro, aleaciones hierro-níquel) y ferrimagnéticos (ej. magnetita, titanomagnetitas, greigita), esta temperatura crítica es la temperatura de Curie. Para los minerales antiferromagnéticos (ej. hematites, goethita), esta temperatura crítica es, estrictamente hablando, la temperatura de Néel. En este trabajo, por motivos de simplicidad, se usará el término *temperatura de Curie* (T_c) indistintamente para todos ellos.

Este esquema básico se ve complicado por el hecho de que durante el calentamiento de una muestra, además de las transiciones puramente magnéticas mencionadas (que implican cambios o reordenaciones en el acoplamiento de los espines electrónicos de la red cristalina), pueden aparecer transiciones mineralógicas o químicas (que implican cambios en la propia estructura cristalina o en la composición). Este segundo tipo de transformaciones se produce también en unos rangos de temperatura característicos y se refleja en las curvas de $M_s(T)$ en forma de caídas o aumentos importantes. Además, mientras que las transiciones magnéticas son reversibles (las ramas de calentamiento y enfriamiento de un ciclo termomagnético son muy similares), las mineralógicas/químicas no lo son (las dos ramas del ciclo son muy distintas). Esta complicación hace que, estrictamente hablando, sólo es posible calcular una temperatura de Curie si el ciclo es reversible; si no lo es, pueden existir ambigüedades que impidan resolver si una caída brusca de $M_s(T)$ se debe a que se ha alcanzado la temperatura de Curie de un mineral o a que se ha producido un cambio mineralógico en la muestra. A pesar de esto, con ciclos irreversibles todavía es posible resolver esta cuestión en muchos casos, debido a que las temperaturas de Curie de algunos minerales no coinciden con los rangos de temperatura típicos de las transformaciones mineralógicas.

El cálculo preciso de una temperatura de Curie a partir del ciclo termomagnético de una muestra real no es un asunto inmediato, debido a que se superponen los efectos de distintos minerales ferromagnéticos y también de la fracción paramagnética o incluso la diamagnética. Esta superposición puede suavizar considerablemente los cambios en $M_s(T)$. Aunque los rangos de temperatura en que se producen estos cambios serán siempre evidentes, un cálculo preciso de la T_c puede no serlo. De acuerdo con los resultados del análisis completo de la transición- λ ferromagnetismo-paramagnetismo, realizado por Landau y Lifshitz (1980) mediante física estadística y con aproximación hasta cuarto orden, la temperatura de Curie real de un material corresponde precisamente al punto de inflexión que presenta la curva $M_s(T)$ en su caída, caracterizado por un valor mínimo de la primera derivada (M_s' , que es negativa en el entorno de T_c) y un valor nulo de la segunda (M_s'') (Fabian et al., 2013). En principio, por tanto, debería bastar con calcular numéricamente las derivadas primera y segunda de la curva $M_s(T)$ obtenida y encontrar el punto en que se satisfacen simultáneamente ambas condiciones. Desafortunadamente, para muestras reales este punto de inflexión suele aparecer muy suavizado y puede ser muy difícil determinar su posición exacta, máxime cuando las curvas están afectadas de cierto nivel de ruido instrumental (Fabian et al., 2013). A esto se añade que, como es sabido, la operación de diferenciación aumenta extraordinariamente la importancia relativa del ruido. En general, la búsqueda directa del punto de inflexión sólo será aplicable en el caso de muestras muy intensas y de minerales muy puros.

Para el resto de los casos se utilizan dos métodos numéricos principales para calcular una temperatura de Curie: el método de la segunda derivada o de máxima curvatura (Ade-Hall et al., 1965; Tauxe, 1998) y el método de Moskowitz (Moskowitz, 1981). El primero de ellos consiste en diferenciar numéricamente la curva $M_s(T)$ dos veces y encontrar el punto de máxima curvatura, que corresponderá a un máximo en la segunda derivada (M_s''). Este punto de máxima curvatura es siempre mucho más pronunciado o evidente que el punto de inflexión, por lo que es casi siempre calculable. Este método, fácil

de implementar, sobreestima sistemáticamente las temperaturas de Curie reales (Fabian et al., 2013), dependiendo el grado de sobreestimación de las características concretas de cada muestra. El motivo es que el punto de máxima curvatura de $M_s(T)$ siempre se alcanza a una temperatura superior a la del punto de inflexión de $M_s(T)$. El método de Moskowitz está basado en el tratamiento físico estadístico completo del problema y por tanto es mucho más preciso que el método de la segunda derivada, aunque tiene el grave inconveniente de que, estrictamente, sólo puede aplicarse a muestras con una sola fase ferromagnética, o bien sólo sirve para la fase con mayor temperatura de Curie en el caso de muestras con varias fases (Fabian et al., 2013). Esto se debe a que este método realiza un ajuste completo de los valores de M_s en un rango de temperaturas amplio alrededor de la temperatura de Curie, asumiendo que la curva se debe a una sola fase y que por encima de su T_c el comportamiento es completamente paramagnético. La presencia de fases ferromagnéticas adicionales con temperaturas de Curie superiores anulan esta premisa y hacen que el ajuste falle.

En este trabajo, las muestras del límite Cretácico-Terciario analizadas presentan típicamente superposiciones de varias fases magnéticas, son más o menos ruidosas y están suavizadas, por lo que no son aplicables ni el método directo de búsqueda del punto de inflexión ni el método de Moskowitz. Cuando se han calculado numéricamente temperaturas de Curie, se ha hecho sistemáticamente mediante el método de la segunda derivada. No obstante, es necesario remarcar que en general el interés de este trabajo no reside en calcular de modo muy preciso las temperaturas de Curie de los materiales, sino solamente en identificar su rango y en distinguir diferentes minerales entre sí. Por suerte, la mayoría de los minerales involucrados tienen temperaturas de Curie tan distintas que es perfectamente posible distinguirlos sin realizar cálculos precisos (ej., goethita $T_c=120^\circ\text{C}$, pirrotina $T_c=320^\circ\text{C}$, magnetita $T_c=580^\circ\text{C}$, hematites $T_c=675^\circ\text{C}$, hierro $T_c=765^\circ\text{C}$; Dunlop y Özdemir, 1997). Una excepción son las muestras analizadas en el Apéndice A.2. En este caso se trata de muestras totalmente ajenas al límite K-T, la mayoría de las cuales han sido seleccionadas por corresponder a minerales puros o casi puros. Para muchas de ellas ha sido posible aplicar la diferenciación y la búsqueda directa del punto de inflexión, aunque para las menos intensas se ha recurrido al método de la segunda derivada. En todos los casos en que se ha tratado de calcular un valor numérico de la temperatura de Curie, se ha efectuado previamente un suavizado de la curva mediante una media móvil de tres puntos (cinco puntos en los casos más ruidosos), para reducir los efectos del ruido instrumental hasta un nivel tolerable y que de este modo las derivadas numéricas sean útiles. Para el análisis de las curvas mediante el método de la segunda derivada se ha utilizado el software *RockMagAnalyzer*, desarrollado y descrito por Leonhardt (2006), especialmente indicado para tratar los datos obtenidos con el equipo de medida utilizado y que incorpora tanto el método de la segunda derivada como el de Moskowitz.

Para medir los ciclos termomagnéticos se ha utilizado un equipo VFTB (*Variable Field Translation Balance*, balanza de traslación de campo variable; construido por *Petersen Instruments* y comercializado por *Magnetic Measurements*). Todas las medidas se han realizado con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y en atmósfera normal (oxidante). La mayoría de los ciclos se han medido hasta 700°C , aunque de algunas muestras se han obtenido curvas hasta 800°C para confirmar o descartar la presencia de partículas de hierro o hierro-níquel. Para cierto número de muestras ha sido posible utilizar campos magnéticos de 1 T . Desafortunadamente, para muchas esto no ha sido posible debido a problemas estructurales del circuito de agua de refrigeración que se utiliza para enfriar el electroimán del equipo (problemas ajenos al propio equipo, relacionados con la instalación del circuito de refrigeración, que da servicio a varios laboratorios de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, además de al Laboratorio de Paleomagnetismo donde se han efectuado las

medidas). En estos casos se han utilizado campos menores, de 170 mT en la mayoría de los casos, para los que no es imprescindible refrigerar el electroimán. Estos campos son suficientes para saturar la imanación de las fases de baja coercitividad pero insuficientes para saturar las de alta coercitividad. Este problema, no obstante, no es grave, puesto que de hecho ni tan siquiera un campo de 1 T es capaz de saturar minerales de alta o muy alta coercitividad como los encontrados en las muestras (goethita, hematites). Implica, simplemente, que para minerales de alta coercitividad pueden aparecer fenómenos de activación térmica en las curvas.

3.2.6 Medidas a bajas temperaturas

Se han realizado medidas a baja temperatura para algunas muestras seleccionadas. El interés principal ha sido confirmar o descartar la presencia de la transición de Verwey de la magnetita, así como comprobar si el comportamiento a bajas temperaturas era compatible con la presencia de una fracción superparamagnética importante en las muestras. Por debajo de la temperatura de la transición de Verwey, $T_V \sim 120$ K, la magnetita pura experimenta una ligera reordenación cristalina, pasando de cúbica perfecta a monoclinica. Además, por debajo de dicha temperatura los electrones de los cationes Fe^{2+} situados en las posiciones octaédricas de la red cristalina quedan “fijados” a sus cationes, mientras que a temperaturas superiores la energía térmica es suficiente como para que los electrones salten de los cationes Fe^{2+} a los Fe^{3+} de la sub-red y viceversa, cambiando fuertemente tanto la conductividad eléctrica como la anisotropía magnetocristalina (Dunlop y Özdemir, 1997). Todos los parámetros magnéticos que dependan de la anisotropía magnetocristalina cambian también abruptamente en T_V , como por ejemplo la remanencia, que disminuye apreciablemente por encima de T_V . Es sabido que la transición de Verwey se suaviza y acaba destruyéndose a medida que aumentan tanto el grado de oxidación (maghemitización) como el grado de sustitución catiónica (reemplazamiento del $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ por otros cationes de tamaños parecidos compatibles con la estructura cristalina, como el Ti^{4+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , etc.) de la magnetita (O'Reilly, 1984; Dunlop y Özdemir, 1997), lo que permite resolver si una fase de baja coercitividad y alta imanación de saturación o alta IRM es magnetita o por el contrario es maghemita o magnetita con sustitución catiónica (algún miembro del sistema de solución sólida de las espinelas). Por otro lado, al descender la temperatura apreciablemente puede haber fases ferromagnéticas que se encuentren en estado superparamagnético a temperatura ambiente cuyos tiempos de relajación característicos (que dependen de la temperatura) empiecen a aumentar significativamente, siendo capaces de portar una remanencia.

Para investigar ambos extremos se han medido curvas de calentamiento de una SIRM (*Saturation Isothermal Remanent Magnetization*, imanación remanente isoterma de saturación) impartida a una temperatura constante de ~ 5 K, entre 5 y 300 K. Para ello se han utilizado dos equipos diferentes (según las muestras): el equipo PPMS (*Physical Properties Measurement System, Quantum Design inc.*) del Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (Universidad de Cantabria), capaz de alcanzar campos magnéticos máximos de 9 T; y el equipo MPMS (*Magnetic Properties Measurement System, Quantum Design inc.*) de la Unidad de Magnetometría SQUID del CAI de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, capaz de alcanzar campos de 5 T. El procedimiento preciso de medida, con ambos equipos, fue el siguiente:

- Primero se enfrían las muestras hasta 5 K en campo nulo o muy bajo.
- A continuación, a una temperatura constante de 5 K, se va aumentando paulatinamente el campo magnético aplicado, hasta alcanzar el máximo (5 o 9 T, dependiendo del equipo y la muestra), tras lo cual se disminuye el campo hasta hacerlo nulo. Simultáneamente se mide la imanación inducida

en la muestra, de modo que se obtiene una parte del ciclo de histéresis a 5 K (ramas $0 \rightarrow 1$ y $1 \rightarrow 2$ del ciclo de la Figura 3.1 A).

- Una vez anulado el campo, la muestra ha adquirido una imanación remanente isoterma, que llamaremos de saturación ($SIRM_{5K}$) por haber sido adquirida a campos muy elevados. A continuación, a campo nulo, la muestra se calienta progresivamente a un ritmo de 2 K/min, midiendo simultáneamente la evolución de la imanación remanente. Así, obtenemos la curva $SIRM_{5K}(T)$ para $5 K < T < 300 K$.

Además de las muestras del límite K-T, este experimento se realizó también con una muestra de peridotita procedente del macizo peridotítico de Ronda (Málaga; Villasante-Marcos et al., 2003) de la que previamente se sabía que incluía abundante magnetita en su composición. El objetivo fue obtener una buena transición de Verwey con la que comparar los resultados obtenidos con las muestras del límite K-T. El resultado para esta muestra de peridotita puede observarse en la Figura 5.1.1.19 (donde la transición de Verwey es evidente).

3.2.7 Separación magnética

A partir de las muestras totales de las láminas de impacto de las secciones de Agost y Caravaca se prepararon extractos magnéticos, con el objetivo de concentrar las fases ferromagnéticas características y realizar experimentos directamente sobre ellas. Para la sección de Agost se emplearon dos técnicas de separación magnética distintas, que denominaremos aquí *peristáltica* y *manual*. Para Caravaca sólo se utilizó la técnica manual, dado que se comprobó que la peristáltica presentaba problemas prácticos importantes y era poco eficiente. Antes de aplicar cualquiera de las técnicas, el material a tratar se disgrega primero manualmente procesándolo muy ligeramente en un mortero de ágata y después mediante un baño de ultrasonidos en agua destilada.

Para realizar la separación magnética peristáltica se construyó expresamente un dispositivo de laboratorio inspirado en el denominado "*magnetised probe*" por Hounslow y Maher (1999), consistente en dos recipientes de vidrio a diferentes niveles unidos en circuito cerrado mediante tubos de silicona (ver Figura 3.7). Al recipiente inferior se le acopló una trampa magnética consistente en diez imanes intensos de neodimio con forma de disco (comercializados por Ingeniería Magnética Aplicada, S.L.) introducidos en una pieza de vidrio con forma de cilindro fabricada especialmente para acoplarse a la boca del recipiente. De este modo los imanes quedan insertados en el centro del recipiente, pero aislados del interior por la pared de vidrio de la pieza cilíndrica. Los recipientes y los tubos se llenan completamente con agua destilada y el dispositivo se completa con una bomba peristáltica (Dinko modelo D-21F) situada en la parte inferior que hace circular el agua lentamente hacia arriba de vuelta al primer recipiente. El material a tratar se disuelve en el agua destilada del primer recipiente y desde ahí empieza a circular hacia abajo, entrando en el segundo recipiente, donde las partículas ferromagnéticas son atraídas por el gradiente del campo magnético generado por el apilamiento de imanes y quedan adheridas a las paredes de vidrio de la pieza cilíndrica. Una vez conseguido esto, se detiene la circulación de agua, se extrae muy lentamente el tubo de vidrio con los imanes en su interior y las partículas ferromagnéticas adheridas a su pared exterior, se sacan los imanes del interior y se lavan las partículas adheridas con agua destilada hacia un recipiente de vidrio limpio. A continuación se dejan secar a temperatura ambiente (aunque cubriendo el recipiente para que no caiga polvo en su interior) y ya se dispone del extracto magnético.

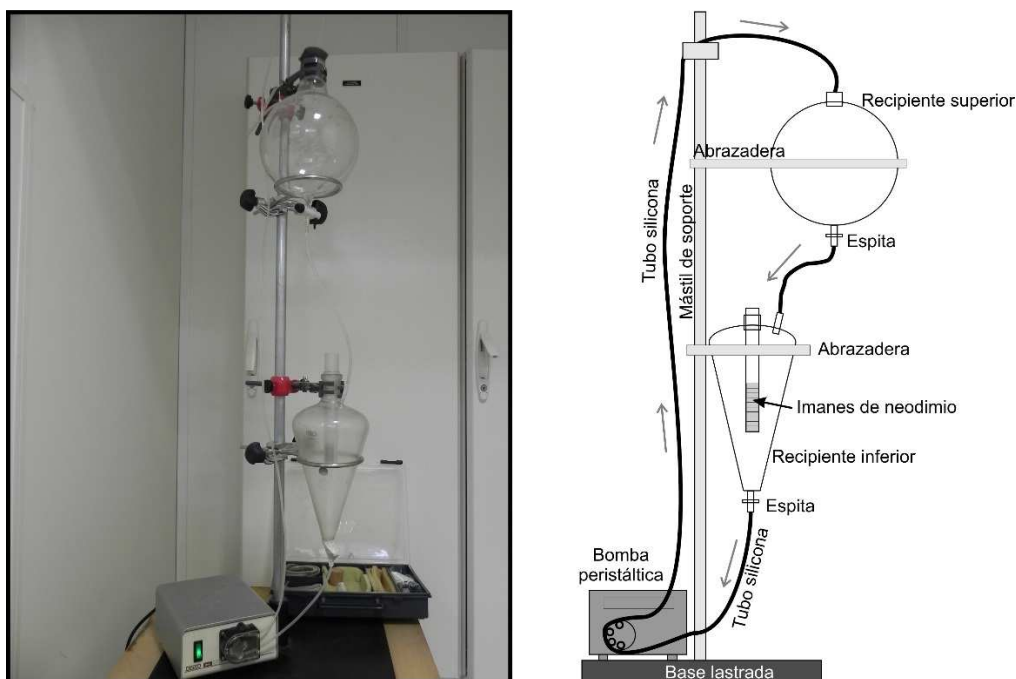


Figura 3.7. Dispositivo peristáltico construido en esta tesis para realizar extractos magnéticos.

Al aplicar esta técnica al material de la lámina de impacto de Agost se encontraron varios problemas técnicos. El primero de ellos, obvio, es que la circulación peristáltica es muy lenta y tiene poca capacidad de arrastre, por lo que la fracción gruesa del sedimento acaba siempre sedimentando en la parte baja del dispositivo sin ser re-suspendida y sin desplazarse hacia arriba. Esto puede conducir a obturaciones del sistema y obliga a limpiar el sistema y verter nuevo material periódicamente. Además, esto implica que la técnica consigue extraer sólo la fracción ferromagnética fina. El segundo problema, relacionado con el primero, se deriva de que el material de partida está formado en nuestro caso predominantemente por arcillas (esmeditas). Los minerales arcillosos tienen una fuerte tendencia a formar agregados en disolución (a *flocular*), lo que hace que el tamaño de grano efectivo sea mucho mayor y que el material acabe sedimentando en la parte de abajo del dispositivo. Para intentar paliar este problema se añadió un antifloculante a la disolución (Calgon). Estos problemas y la propia naturaleza del método hacen que para obtener cantidades suficientes de extracto magnético (unas pocas décimas de gramo) se necesita que el dispositivo funcione de modo continuo (y supervisado) durante periodos del orden de una semana. Además, en el caso de Agost se comprobó que el método era muy poco eficiente a la hora de concentrar la fracción ferromagnética (esta eficiencia se puede estimar comparando los valores de IRM_{500mT} , normalizados por la masa, del material original y del extracto final). Esto llevó a aplicar la segunda técnica de separación, mucho más sencilla.

Para aplicar la separación magnética manual el material a tratar (previamente desagregado) se disuelve en un recipiente con agua destilada. Después se introducen los imanes de neodimio en una bolsa doble de plástico y ésta se va moviendo lentamente en el interior de la disolución. Como la mayoría del material se encuentra decantado en el fondo del recipiente, la bolsa con los imanes ha de acercarse al fondo y desplazarse lentamente en paralelo al mismo, a una distancia suficientemente cercana como para que la atracción magnética supere a la gravedad y a la viscosidad y las partículas ferromagnéticas asciendan y se adhieran a la bolsa, pero suficientemente lejana como para que sólo las partículas más ferromagnéticas logren ascender. En la práctica, para evitar arrastrar agregados arcillosos grandes, esto implica desplazar los imanes aproximadamente a 0.5-1 cm del fondo del recipiente. Una vez adherida una cantidad significativa de partículas, se extrae lentamente la bolsa del recipiente, se sitúa sobre otro

recipiente limpio, se extraen los imanes de la bolsa y se lavan las partículas ferromagnéticas con agua destilada hacia el nuevo recipiente. En nuestro caso se ha repetido la operación de extracción una segunda vez sobre el primer extracto obtenido, y aún una tercera vez sobre el segundo extracto, de modo que la extracción se ha realizado en tres pasos iterativos hasta obtener el extracto magnético manual definitivo, que se deja secar a temperatura ambiente y protegido para evitar la caída de polvo sobre él. En el caso de Agost esta técnica manual tampoco fue demasiado eficiente en lo referente a la concentración del material ferromagnético, pero al menos sí en lo relativo al tiempo de extracción. En el caso de Caravaca, por el contrario, este método ha resultado altamente eficiente, con aumentos de un orden de magnitud de la IRM_{500mT} del extracto final respecto al material original. Al menos para muestras muy ricas en arcilla parece recomendable por tanto aplicar la técnica manual en primer lugar, antes de considerar técnicas más sofisticadas. Para otro tipo de sedimentos pobres en arcilla (calizas por ejemplo), es muy probable que la técnica peristáltica tenga más éxito.

3.2.8 Separación de microesférulas

A partir de la muestra total de la lámina de impacto de la sección de Agost se preparó un extracto de microesférulas de óxidos de hierro (con tamaños típicos comprendidos entre 100 y 500 micras), para realizar diversos experimentos sobre él. Para separar las microesférulas del resto de material se siguió este procedimiento: primero se disgregó el material manualmente y con un baño de ultrasonidos; después se diluyó en una columna de agua y se esperó a que la fracción gruesa decantase, eliminando la fracción fina todavía suspendida en la columna de agua; tras dejar secar la fracción gruesa a temperatura ambiente se utilizó una lupa binocular para examinar el residuo sólido obtenido y seleccionar las microesférulas, separándolas una a una manualmente con la ayuda de unas pinzas entomológicas y un pincel fino de un solo pelo impregnado en alcohol. Con este método se separó un número suficiente de microesférulas (varios cientos) como para obtener muestras medibles macroscópicamente con el instrumental disponible. Con la misma técnica se obtuvo un extracto de concreciones irregulares de óxidos de hierro de la lámina de impacto de la sección de Caravaca.

3.2.9 Espectros de coercitividades

Para algunas muestras se han calculado los espectros o distribuciones de la coercitividad de la remanencia, con el objetivo de caracterizar las distintas fases ferromagnéticas cuantitativamente. Esto se ha hecho a partir de las curvas de desimanación DC (*DC back demagnetization*) de la IRM (rama 2 \rightarrow 3 del ciclo de remanencia de la Figura 3.1 B), una vez invertidas (aplicando la transformación $H \rightarrow -H$ y $IRM \rightarrow -IRM$), y reescaladas [transformando $IRM \rightarrow (IRM + \text{abs}(IRM_{\text{mínimo}}))/2$]. Se han utilizado las curvas de desimanación DC, en vez de las de primera adquisición de la IRM, para homogeneizar los estados de partida de las distintas muestras y evitar los problemas que podrían surgir si alguna de las muestras hubiese adquirido una IRM espuria apreciable durante su preparación antes de la medida de su ciclo de remanencia con el *Coercivity Spectrometer*. Para algunas muestras se han usado las curvas de adquisición de la IRM impartidas con un imanador de pulsos.

Para calcular el espectro de coercitividades de la remanencia a partir de una curva de IRM se pueden aplicar distintos métodos. El más directo consiste en diferenciar numéricamente la curva $IRM(H)$, representando esta derivada (IRM') el espectro o distribución de coercitividades. Cuando los datos son muy buenos y el nivel de ruido muy bajo, este procedimiento puede dar resultados aceptables, obteniendo una curva $IRM'(H)$ nítida y caracterizable cuantitativamente mediante diversos parámetros como H_{pico} (el campo

donde IRM' se hace máxima, equivalente a la moda estadística), $\Delta H_{1/2}$ (la anchura a media altura de este pico), etc. (ver por ejemplo una IRM dominada claramente por dos contribuciones, una de baja y otra de alta coercitividad, en la Figura 3.8). Además, tiene la ventaja de que no introduce ningún ajuste de los datos a ninguna función predeterminada, de forma que en principio debería representar la realidad con gran fidelidad. No obstante, tiene un inconveniente serio: puesto que la operación de diferenciación aumenta considerablemente la importancia relativa del ruido, la presencia de ruido de alta frecuencia en la curva de IRM puede hacer que este método resulte completamente inútil.

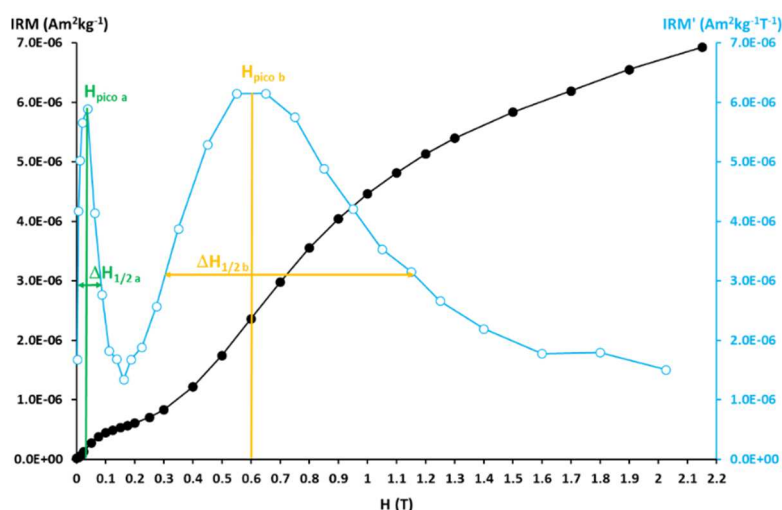


Figura 3.8. Ejemplo de curva de IRM (negro) y su espectro de coercitividad de la remanencia (azul) calculado mediante diferenciación directa (muestra KEF1+0+1ER, material rojo de la lámina de impacto de El Kef 1). En verde y amarillo, los valores de H_{pico} y $\Delta H_{1/2}$ de las contribuciones de baja y alta coercitividad, respectivamente.

Además de la diferenciación directa y la caracterización puramente empírica de la curva IRM' obtenida, actualmente se dispone de otros dos métodos ya implementados en paquetes de software gratuitos. Ambos métodos consisten básicamente en un primer paso de filtrado o suavizado del ruido de las curvas de IRM y un segundo paso de ajuste de la curva filtrada a un tipo de función matemática previamente determinada. Ambos métodos presentan la ventaja de permitir una modelización cuantitativa de la curva de IRM como resultado de la combinación de diferentes poblaciones o contribuciones (*magnetic unmixing*, Evans y Heller, 2003). El más utilizado de estos dos métodos, por ser más simple, es el desarrollado por Kruiver et al. (2001), que asume que la curva de IRM de una sola fase magnética sigue un comportamiento definido por una distribución gaussiana log-normal (gaussiana normal para el logaritmo de la variable x). El gradiente de ésta función (en escala logarítmica) viene perfectamente definido por un máximo para un valor del campo de $H_{1/2}$ (también denominado MAF, *median acquisition field*) y por el parámetro de dispersión DP (*Dispersion Parameter*) estándar. El procedimiento de cálculo consiste en hallar el mejor ajuste entre la derivada de la curva de IRM filtrada de ruido y una superposición de una o más de estas funciones log-gaussianas, asumiendo que cada una de ellas representará a una cierta población o fase magnética. Para la aplicación práctica de este método existen dos posibilidades: utilizar la hoja de cálculo de Excel (con macros incorporadas) distribuida libremente por Kruiver et al. (2001) (*IRM-CGL 1.0*; <http://www.geo.uu.nl/~forth/>, último acceso 25/02/2015); o emplear la versión automatizada en el programa *Irmunmix 2.2* desarrollado por Heslop et al. (2002) (<http://www.geo.uu.nl/~forth/Software/irmunmix/>, último acceso 25/02/2015). Para el presente trabajo se han realizado pruebas con estas aplicaciones y se han encontrado algunos problemas que las hacen poco satisfactorias. Con la versión en hoja de cálculo los ajustes son demasiado manuales y la búsqueda de los mejores ajustes, comparando las estadísticas de los ajustes sucesivos, es extremadamente lenta. Con la versión automatizada hay varios pasos clave que si se eligen manualmente son demasiado subjetivos y si se deja elegir al propio programa

suelen introducir artificios matemáticos (por ejemplo, el programa abandonado a sí mismo tiende a introducir el mayor número posible de distribuciones o componentes, para obtener el mejor ajuste posible de los datos). Ambas versiones tienen, además, dos graves problemas: las etapas de filtrado de ruido (y cálculo de la derivada de la curva de IRM) y de ajuste de poblaciones no se encuentran bien separadas; y las distribuciones log-normales se demuestran incapaces de ajustar correctamente los espectros obtenidos, al menos para las muestras de este trabajo (habitualmente, si se ajusta bien el máximo de la componente de baja coercitividad suelen ajustarse mal las colas de alto campo y viceversa).

El segundo método, bastante más elaborado, fue desarrollado por Egli (2004a, b; 2005). En este caso se utilizan distribuciones gaussianas sesgadas generalizadas (*SGG, skewed generalized Gaussian distributions*) como funciones con las que ajustar la curva de IRM previamente filtrada de ruido. Estas funciones son similares a las gaussianas log-normales, salvo que además de los valores de $H_{1/2}$ y DP vienen definidas por otros dos parámetros adicionales: el grado de sesgo s (*skeweness*), que cuantifica la asimetría de la función en torno a su eje central; y la curtosis k (*kurtosis*), que cuantifica la curvatura de la función. La aplicación de este método hace uso del software MAG-MIX distribuido libremente por R. Egli (http://dourbes.meteo.be/aarch.net/onlytxt/magmix.otxt_en.html, último acceso 25/02/2015). Este paquete consta de dos programas independientes: CODICA (*COercivity Distribution CALCulator*) y GECA (*GEneralised Coercivity Analyser*). El primero se encarga de filtrar el ruido de las curvas de IRM originales y calcular la derivada (la distribución) de la curva resultante. Para filtrar el ruido, se transforman las escalas x (campo aplicado) y y (imanación) de forma que la curva de IRM se aproxima a una recta, según:

$$H \rightarrow h = \log_{10} H \quad (11)$$

$$M(H) \rightarrow M^*(h) = \ln 10 \cdot 10^h \cdot M(10^h) \quad (12)$$

A continuación se realiza un ajuste polinómico, del que se calculan los residuos, y se ajustan dichos residuos, debidos principalmente al ruido instrumental de alta frecuencia y que siguen un comportamiento estocástico, mediante el método de colocación de mínimos cuadrados (*least-squares collocation*). La curva residual ajustada, supuestamente libre de errores de medida de alta frecuencia, es transformada inversamente hasta recuperar una curva de IRM filtrada de ruido, y su derivada representa el espectro o distribución de coercitividades.

El segundo programa (GECA) es el que permite ajustar la distribución de coercitividades a una o varias componentes definidas mediante SGG. No entraremos aquí en una descripción matemática detallada de las SGG y de los parámetros s y k (para eso consúltese el trabajo de Egli, 2005), aunque sí es necesario recoger su significado cualitativo (Figura 3.9):

- $s = 0 \rightarrow$ distribución simétrica.
- $s < 0 \rightarrow$ distribución sesgada/asimétrica hacia la izquierda (en escala de campo magnético logarítmica)
- $s > 0 \rightarrow$ distribución sesgada/asimétrica hacia la derecha (en escala de campo magnético logarítmica)
- $k = 0 \rightarrow$ distribución con curvatura gaussiana
- $k < 0 \rightarrow$ la distribución se aproxima a una forma de caja (cóncava hacia abajo)
- $k > 0 \rightarrow$ la distribución se hace puntiaguda (cóncava hacia arriba)

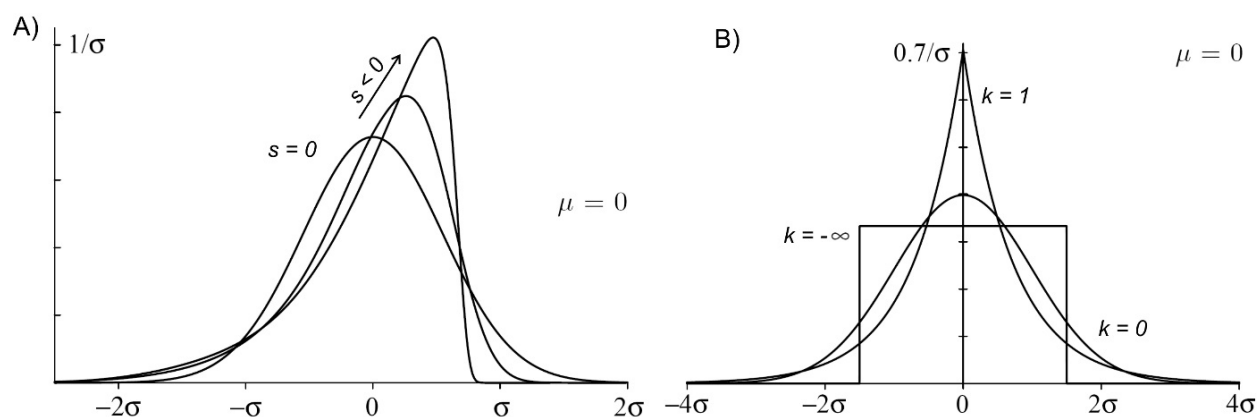


Figura 3.9. A) Ejemplos de distribuciones SGG con valores del parámetro de sesgo (s) nulo y negativos (distribuciones sesgadas o deformadas a izquierdas). B) Ejemplos de distribuciones SGG con distintos valores de curtosis (k), para $s=0$. En todos los casos el valor de la media (μ) es nulo, y el eje x se representa en unidades de la desviación típica (σ). (Modificado de Egli, 2005).

El software MAG-MIX tiene la gran ventaja de que separa completamente los dos pasos (filtrado+derivación vs. ajuste) y que las SGG, al ser más versátiles, suelen permitir un mucho mejor ajuste de los datos que las log-normales. Tiene otros inconvenientes, como la dificultad de uso y la gran sensibilidad del procedimiento de filtrado y cálculo de la distribución en la región donde $H \rightarrow 0$ (para que CODICA dé buenos resultados hacen falta muchos datos en esta región). Tanto el método de Egli (2004a, b; 2005) como el de Kruiver et al. (2001) emplean el principio de superposición de contribuciones: cuando hay más de una fase magnética, asumen que la distribución de coercitividad total es igual a la suma de las distribuciones individuales. Esto equivale a asumir que no existe interacción magnética significativa entre ambas poblaciones. Si esta premisa falla, fallarán ambos métodos. En esta memoria se presentan algunos espectros de coercitividad de muestras especialmente interesantes. Han sido calculados o bien mediante diferenciación numérica, o bien mediante el paquete de software MAG-MIX. No obstante, se considera que, siempre que el método de diferenciación directa de buenos resultados (no se vea demasiado afectado por el ruido y sea capaz de resolver bien las distintas contribuciones), es preferible a otros, ya que no asume ninguna premisa sobre las características de las distribuciones ni sobre su posible interacción. Una posibilidad muy interesante sería utilizar el programa CODICA del paquete MAG-MIX para limpiar de ruido de alta frecuencia las curvas de IRM y para obtener una distribución de coercitividades, y caracterizar paramétricamente esta distribución (por ejemplo mediante H_{pico} , $\Delta H_{1/2}$, etc.), sin necesidad de recurrir a un ajuste por componentes posterior mediante GECA y por tanto sin asumir ninguna función matemática predeterminada para la distribución de cada fase. Este enfoque híbrido será útil cuando los máximos de las distintas componentes queden bien resueltos en la curva de distribución general.

3.3 OTROS EXPERIMENTOS NO MAGNÉTICOS REALIZADOS

3.3.1 Difracción de rayos X

Durante la realización de esta investigación se consideró recomendable realizar medidas de difracción de rayos X en algunas muestras seleccionadas de las secciones de Agost y El Kef, como apoyo a la identificación de minerales mediante magnetismo de rocas. Estas medidas fueron realizadas por Belén Soutullo, responsable del Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid). El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens Kristalloflex 810 con monocromador de grafito. Se utilizó la radiación K alfa del

cobre, un voltaje de 40.000 voltios y una intensidad de 30 miliamperios. El intervalo de exploración fue de 2° - 70° (2θ), con una velocidad de goniómetro de 0.03° /minuto (2θ) y una constante de tiempo de un segundo. Se analizaron tres muestras totales en polvo no orientadas, previamente pulverizadas con un mortero de ágata hasta conseguir que todo el polvo obtenido pasara a través de un tamiz con luz de 53 micras. Además se prepararon dos muestras para realizar medidas adicionales en agregados orientados (AO). Esta técnica está especialmente indicada para la identificación de minerales con reflexiones fuertes en planos basales, por ejemplo filosilicatos (arcillas) o lepidocrocita, cuya identificación mediante la técnica estándar (muestras pulverizadas con orientaciones al azar de los granos) no es factible. Para ello, la muestra total se disolvió en una columna de agua. Tras esperar a que decantase la fracción gruesa, se absorbió con pipeta la fracción fina en suspensión, se vertió la disolución absorbida en una placa y se dejó sedimentar y secar a temperatura ambiente, para obtener una muestra rica en arcillas y otros minerales de grano fino con los planos basales preferentemente orientados en paralelo a la placa. Estas muestras fueron sometidas a difracción de rayos X con el mismo equipo, un intervalo de exploración de 2° - 45° (2θ) y una velocidad de goniómetro de 2° /minuto (2θ).

3.3.2 Abundancia de elementos del grupo del platino (PGE)

Debido a los diversos y contradictorios resultados de abundancia de iridio publicados para la sección mexicana de El Mimbral (ver apartado 4.2.15) se decidió realizar un conjunto de medidas independientes. Se analizó la abundancia de iridio y otros elementos del grupo del platino (PGE, *Platinum Group Elements*), así como de oro, en 11 muestras de El Mimbral. Las medidas se encargaron (comercialmente) a *Geoscience Laboratories* (GeoLabs, *Ministry of Northern Development and Mines*, Gobierno de Canadá). El método utilizado fue el de *Nickel sulphide fire assay* con acabado ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). Los límites de detección para los distintos elementos químicos analizados fueron: Ru, 0.13 ppb; Ir, 0.04 ppb; Pd, 0.11 ppb; Pt, 0.14 ppb; Au, 0.71 ppb. Los errores asociados fueron calculados teniendo en cuenta las concentraciones medidas. Como medida de control adicional, dado que era la primera vez que se utilizaban los servicios de este laboratorio, se mandó una muestra por duplicado re-etiquetada sin ponerlo en conocimiento del laboratorio, comprobando que las medidas son reproducibles dentro del margen de error proporcionado.

3.3.3 Geoquímica de elementos mayoritarios y traza

También se llevaron a cabo análisis geoquímicos de abundancia de elementos mayoritarios y elementos traza en las muestras de la sección de El Mimbral. Estas medidas fueron realizadas por la Dra. Francisca Martínez Ruiz (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada) haciendo uso de los servicios del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las técnicas utilizadas fueron la ICP-MS para los elementos traza y la AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*, espectrometría de absorción atómica) para los elementos mayoritarios, empleando equipos Perkin Elmer Sciex Elan-500 y Perkin Elmer 5100, respectivamente. Previamente a su análisis las muestras fueron tratadas con ácidos nítrico (HNO_3) y fluorhídrico (HF). Para los elementos mayoritarios la precisión, expresada como desviación estándar relativa, osciló entre el 0.2 y el 2%. Para los elementos traza la precisión fue mejor que el 2 y el 5% para concentraciones de 50 y 5 ppm, respectivamente. Parte de estos análisis han sido publicados en Villasante-Marcos et al. (2007), pero los análisis completos aparecen recogidos por primera vez en esta memoria.

CAPÍTULO 4:

SECCIONES ESTUDIADAS

4.1. GEOGRAFÍA, PALEOGEOGRAFÍA Y ESTRATIGRAFÍA GENERAL

En el presente trabajo se han analizado muestras procedentes de 21 secciones sedimentarias distintas donde el límite K-T está bien situado estratigráficamente y bien estudiado desde una variedad de disciplinas (bioestratigrafía, mineralogía, geoquímica). La ubicación geográfica y la paleogeográfica de las secciones estudiadas puede verse en la Figura 4.1, donde además aparece la situación del cráter de impacto de Chicxulub.

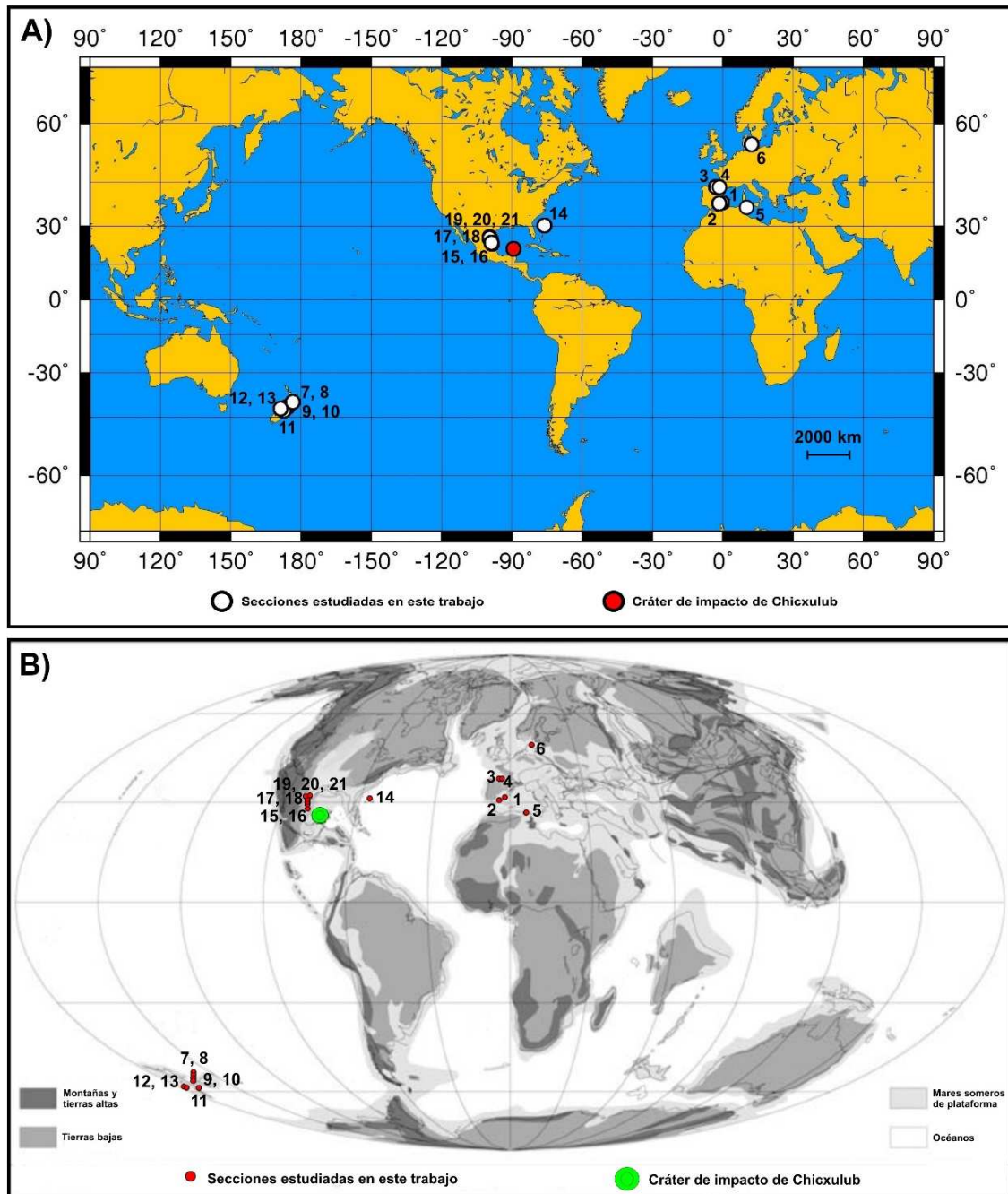


Figura 4.1. A) Localización geográfica general de las secciones estudiadas en este trabajo y del cráter de Chicxulub. B) Paleogeografía y situación de las secciones estudiadas en el límite K-T, incluyendo información sobre el nivel del mar (modificado de Claeys et al., 2002; basado en Scotese y Golonka, 1992). 1: Agust. 2: Caravaca. 3: Sopelana. 4: Zumaya. 5: El Kef. 6: Stevns Klint. 7: Woodside Creek. 8: Flaxbourne River. 9: Branch Stream. 10: Mead Stream. 11: Mid-Waipara River. 12: Moody Creek Mine. 13: Compressor Creek. 14: Blake Nose. 15: El Mimbral. 16: La Lajilla. 17: El Mulato. 18: El Peñón. 19: Rancho Nuevo. 20: Los Ramones. 21: El Tecolote.

Como se puede apreciar, se han estudiado secciones tanto cercanas como lejanas al cráter de Chicxulub, cubriendo un amplio rango de distancias, así como secciones en ambos hemisferios. Las coordenadas geográficas y paleodistancias (distancias estimadas hace 66 Ma) al cráter de Chicxulub se recogen en la Tabla 4.1, donde se indica también el tipo de ambiente sedimentario en el que se formó cada sección, así como la procedencia de las muestras analizadas. Casi todas las secciones (17/21) fueron visitadas y muestreadas *in situ* por el autor, salvo cuatro de ellas, cuyas muestras fueron cedidas amablemente por diferentes investigadores.

Tabla 4.1. Síntesis de información sobre las secciones estudiadas: localización, paleodistancia a Chicxulub, ambiente sedimentario, procedencia y número de muestras.

Región	Sección	Coordenadas		D (km)* K-T	Tipo	Procedencia de las muestras (Nº)
		Lat	Long			
Iberia	Agost	38.45 N	0.64 W	6500-7000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (40)
	Caravaca	38.08 N	1.88 W	6500-7000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (42)
	Sopelana	43.39 N	2.99 W	6500-7000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (17)
	Zumaya	43.30 N	2.27 W	6500-7000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (15)
Dinamarca	Stevens Klint	55.28 N	12.45 E	7500-8000 ^a	Nerítica	B. Bauluz ¹ (3)
N África	El Kef	36.15 N	8.65 E	6500-7000 ^a	Nerítica-hemipelágica	este trabajo (74)
Atlántico N	Blake Nose	30.14 N	76.11 W	~1700 ^b	Pelágica	F. Martínez-Ruiz ² (23)
NE México	El Mimbral	23.21 N	98.67 W	~1000 ^b	Hemipelágica	este trabajo (34)
	La Lajilla	23.66 N	98.73 W	~1000 ^b	Hemipelágica	este trabajo (29)
	El Mulato	24.54 N	98.94 W	~1050 ^b	Hemipelágica	este trabajo (22)
	El Peñón	24.97 N	99.21 W	~1050 ^b	Hemipelágica	este trabajo (34)
	Rancho Nuevo	25.49 N	99.57 W	~1100 ^b	Hemipelágica	este trabajo (14)
	Los Ramones	25.69 N	99.61 W	~1100 ^b	Hemipelágica	este trabajo (12)
	El Tecolote	25.24 N	99.41 W	~1100 ^b	Hemipelágica	A.R. Soria ¹ & P. Mata ³ (18)
Nueva Zelanda	Woodside Creek	41.93 S	174.07 E	~11000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (30)
	Flaxbourne River	41.83 S	174.18 E	~11000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (34)
	Branch Stream	42.02 S	173.72 E	~11000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (32)
	Mead Stream	41.96 S	173.80 E	~11000 ^a	Hemipelágica	este trabajo (29)
	Mid-Waipara River	43.06 S	172.58 E	~11000 ^a	Nerítica	este trabajo/C.Hollis ⁴ (31/29)
	Moody Creek Mine	42.39 S	171.28 E	~11000 ^a	Continental	este trabajo (30)
	Compressor Creek	42.37 S	171.31 E	~11000 ^a	Continental	V. Vajda & E. Farrow ⁵ (7)

* Distancia aproximada al cráter de Chicxulub en el límite K-T, según la paleogeografía (a: Morgan et al., 2006a; b: Smit, 1999).

1, Universidad de Zaragoza (Zaragoza). 2, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Granada). 3, Instituto Geológico y Minero de España. 4, GNS Science (Nueva Zelanda). 5, Universidad de Lund (Suecia).

Para permitir una mejor visualización de la localización geográfica actual de las secciones, éstas se han representado en tres grupos diferentes: las situadas en Europa y el norte de África (Figura 4.2), las situadas en Norteamérica (Figura 4.3) y las situadas en Nueva Zelanda (Figura 4.4). Se han analizado muestras procedentes de cuatro secciones en Iberia (situadas en Alicante, Murcia y País Vasco), una en el norte de África (Túnez), una en el norte de Europa (Dinamarca), siete en la Isla Sur de Nueva Zelanda (regiones de Marlborough, Canterbury y Costa Occidental), una en el Atlántico Norte frente a las costas de Florida (Blake Nose) y siete en el noreste de México (estados de Nuevo León y Tamaulipas).



Figura 4.2. Localización geográfica de las secciones estudiadas en Europa y norte de África.



Figura 4.3. Localización geográfica de las secciones estudiadas en Norteamérica.

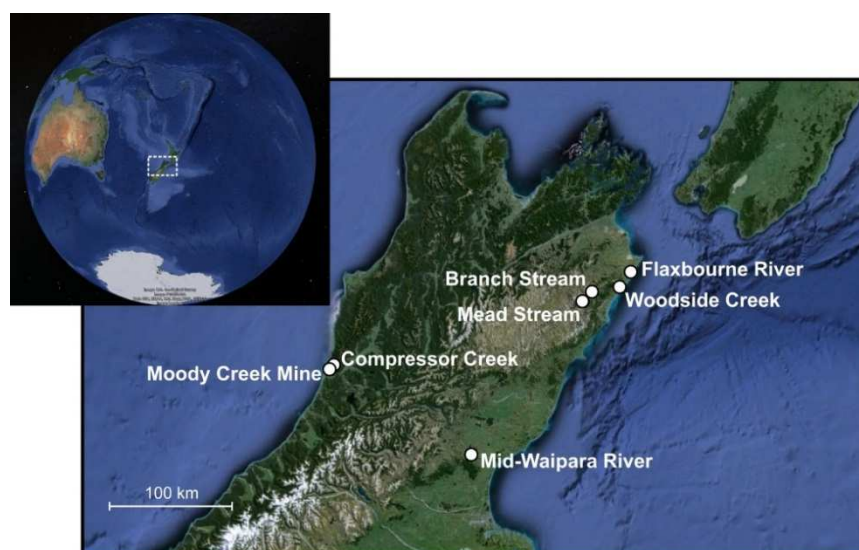


Figura 4.4. Localización geográfica de las secciones estudiadas en Nueva Zelanda.

Atendiendo a la paleogeografía y a la paleodistancia estimada al cráter de Chicxulub (calculada modelando los movimientos de placas tectónicas desde el Cretácico Superior hasta el presente), las secciones pueden dividirse en tres grupos: las lejanas o muy lejanas al cráter, incluyendo las de Europa, norte de África y Nueva Zelanda, todas ellas situadas a más de 6500-7000 km de Chicxulub (> 65 veces el radio del cráter); una sección a distancias intermedias (Blake Nose), a unos 1700 km (~ 17 radios); y otras relativamente cercanas al cráter, a unos 1000 km (~ 10 radios), incluyendo todas las secciones mexicanas. Estrictamente hablando, todas las secciones deben considerarse distales, dado que su paleodistancia al borde del cráter de Chicxulub es en todos los casos superior a 5 veces el radio (Osinski et al., 2013), lo que en este caso serían ~ 500 km. Esto implica, teóricamente, que todas quedarían fuera del área cubierta por la capa de eyecta continua (*continuous ejecta blanket*), que típicamente se deposita a distancias inferiores a 2 radios, y también fuera del área donde se depositan la mayoría de eyecta emplazados balísticamente. La mayoría del material emplazado en secciones distales es transportado o se forma a partir de la pluma de impacto (*impact plume*), generada por la expansión cuasi-adiabática del material vaporizado y fundido del cuerpo impactante y del material terrestre más próximo al punto de impacto, expansión que se produce a velocidades similares a la de impacto y que en el caso de grandes impactos, como Chicxulub, es capaz de sobrepasar la atmósfera y distribuir el material globalmente.

A pesar de ser todas teóricamente distales, la división de las secciones en los tres conjuntos mencionados tiene un sentido estratigráfico muy preciso (ver por ejemplo Smit, 1999, Ortega-Huertas et al., 2002; ver también el Capítulo 2 de Antecedentes de la presente memoria). Como se verá en la descripción detallada de las secciones, en las situadas cerca del cráter (las del NE de México) encontramos que el límite K-T viene marcado por tres capas o conjuntos de capas diferenciadas: una primera capa decimétrica o métrica de esférulas que corresponde predominantemente a material terrestre excavado y expulsado de la zona de impacto (*target material*) y que descansa directamente sobre los sedimentos del Maastrichtiense terminal; por encima, un segundo paquete formado por diversas capas de areniscas que corresponden predominantemente a material terrestre arrastrado mar adentro desde zonas cercanas a las costas del Golfo de México por los tsunamis y/o los colapsos gravitacionales causados por el impacto de Chicxulub; y una tercera capa de material margoso o arcillosos muy fino, enriquecido en iridio y otros elementos meteoríticos, que correspondería a la parte de los eyecta más rica en material meteorítico, de tamaño más fino, con mayores tiempos de residencia en la atmósfera y en las aguas oceánicas y que por tanto tardaría más en depositarse en los sedimentos del fondo marino. A distancias intermedias, en la sección de Blake Nose, ya no aparece el paquete de areniscas resultante de la acción de tsunamis o colapsos gravitacionales de talud. El límite K-T viene marcado por dos capas: una capa centimétrica o decimétrica de esférulas mayoritariamente procedentes de material terrestre excavado y eyectado por el impacto, que descansa directamente sobre el Maastrichtiense terminal; y justo encima encontramos material margoso/arcilloso enriquecido en iridio, correspondiendo, igual que en las secciones mexicanas, a la fracción más fina y más rica en material meteorítico. En las secciones lejanas al cráter (Europa, norte de África y Nueva Zelanda), el límite K-T viene marcado por una sola capa milimétrica rica en microesférulas, iridio, cuarzos con PDFs, espinelas ricas en Mg y Ni, etc., formada por material fino generado en la pluma de impacto, que correspondería a la capa superior de las secciones cercanas e intermedias.

En lo referente al ambiente de sedimentación (Figura 4.5), la mayoría de las secciones estudiadas son marinas (19/21), habiéndose analizado sólo dos secciones continentales correspondientes a ambientes de deposición de turbera ricos en materia orgánica (Moody Creek Mine y Compressor Creek, ambas en Nueva Zelanda y actualmente explotadas como yacimientos de carbón). De las secciones marinas, la mayoría (15/19) corresponden a ambientes hemipelágicos situados a diferentes profundidades sobre el talud continental. Una sección (El Kef, Túnez) corresponde a la parte más somera del talud continental, siendo su

ambiente de sedimentación intermedio entre hemipelágico y nerítico. Dos secciones (Stevns Klint, Dinamarca, y Mid-Waipara River, Nueva Zelanda) son estrictamente neríticas, es decir situadas sobre la plataforma continental a relativamente poca profundidad (< 100 m en el caso de Stevns Klint). Y una sección (Blake Nose) es pelágica, correspondiente a un ambiente completamente oceánico (de hecho esta es la única sección analizada que actualmente no está emergida, sino que sigue formando parte del fondo oceánico). Este sesgo tan fuerte hacia secciones marinas hemipelágicas es una consecuencia inevitable impuesta por los propios procesos geológicos: la mayoría de la sedimentación se produce en el mar y la preservación de las capas es estadísticamente mejor y más nítida cuanto más tranquilos sean los ambientes de sedimentación; a la vez, la tectónica hace emerger y expone preferentemente secciones marinas cercanas a los bordes continentales, haciéndolas más accesibles al estudio geológico. Las secciones oceánicas profundas (pelágicas) no suelen emerger tectónicamente y requieren medios mucho más costosos para su estudio (perforación y recuperación de testigos sedimentarios mediante buques oceanográficos), lo que hace que sea más difícil conseguir acceso a las muestras, además de acumular mucha menor cantidad de sedimentos y aparecer por tanto muy compactadas, permitiendo menor resolución estratigráfica.

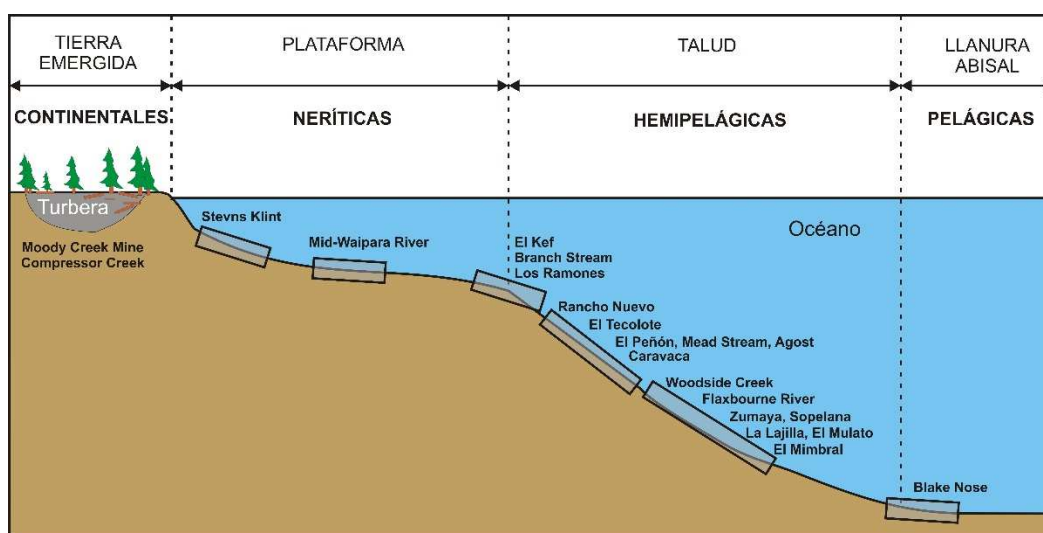


Figura 4.5. Ambiente sedimentario de formación de las secciones estudiadas en este trabajo.

Para la realización del presente trabajo se ha desarrollado un gran esfuerzo por analizar la mayor variedad de secciones posible, tanto desde el punto de vista paleogeográfico (distancia al cráter, ambos hemisferios), estratigráfico (límite K-T formado por una, dos y tres capas diferenciadas, en función de la distancia a Chicxulub) y de ambiente sedimentario (a pesar de que en este aspecto sigue existiendo un sesgo fuerte). La intención ha sido obtener una caracterización lo más amplia posible de los sedimentos del límite K-T asociados al impacto meteorítico de Chicxulub.

4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS SECCIONES

4.2.1. Agost

La sección de Agost, situada en la provincia de Alicante cerca de la población de Agost, fue descrita por primera vez por Leclerc (1971). Un resumen de sus características litológicas, bioestratigráficas, mineralógicas y geoquímicas puede hallarse en Molina et al. (2001; 2005). La sección pertenece a las Unidades Intermedias de las Cordilleras Béticas, entre el Prebético Interno y el Subbético Externo (ver paleogeografía en la Figura 4.6). Los materiales depositados en el límite K-T corresponden a un ambiente sedimentario hemipelágico de talud continental, con aportes de baja energía tanto de partículas carbonáticas

biogénicas como de material terrígeno de procedencia continental. Los estudios de foraminíferos bentónicos (Alegret et al., 2003) indican una paleobatimetría en el Maastrichtiense final correspondiente a la parte más externa de la plataforma continental o la parte más somera del talud (*"uppermost bathyal"*, entre 200 y 500 m de profundidad). Aproximadamente 2 m por debajo del límite K-T la paleobatimetría se hace más profunda, correspondiendo a las partes medias del talud (*"middle bathyal"*, entre 600 y 1000 m de profundidad), permaneciendo invariable a través del límite y durante el Daniense basal. Estos datos coinciden con las paleobatimetrías deducidas de la reconstrucción paleogeográfica y el análisis de facies sedimentarias de De Ruig et al. (1991), Chacón (2002) y Chacón y Martín-Chivelet (2005a). No se han encontrado indicios de discontinuidades estratigráficas (Rodríguez-Tovar et al., 2005; Molina et al., 2005) y la sección de Agost, junto con la de Caravaca, se encuentra entre las mejores de todo el mundo en lo que se refiere al estado de preservación del límite K-T.

Tanto el Maastrichtiense terminal como el Daniense basal están representados por una alternancia de margas y calizas margosas, con contenidos arcillosos variables. El trabajo magnetoestratigráfico y bioestratigráfico de Groot et al. (1989) proporciona una estimación de las tasas medias de sedimentación compacta en Agost: 1.98 cm/ka para el Cretácico final; 0.83 cm/ka para el Terciario basal. El límite K-T viene marcado por la caída brusca del contenido en carbonatos (Ten Kate y Sprenger, 1993; Martínez-Ruiz, 1994; Ortega-Huertas et al., 1995) y la aparición de una capa de arcilla de alrededor de 2-3 mm de espesor de tonos rojizos o anaranjados (identificada como la *lámina de impacto*). El componente mineral arcilloso principal de esta capa es la esmectita (Martínez-Ruiz et al., 1992; Martínez-Ruiz, 1994; Ortega-Huertas et al., 1995). Además, la lámina está asociada a un pico en la abundancia de iridio (24.6 ppb, Smit, 1990; 24.4 ppb, Martínez-Ruiz, 1994) y otros PGE, aumentos bruscos en la abundancia de diferentes elementos químicos (Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, As, Sb), cambios significativos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y a un aumento en el contenido de carbono orgánico total (TOC, Martínez-Ruiz, 1994).

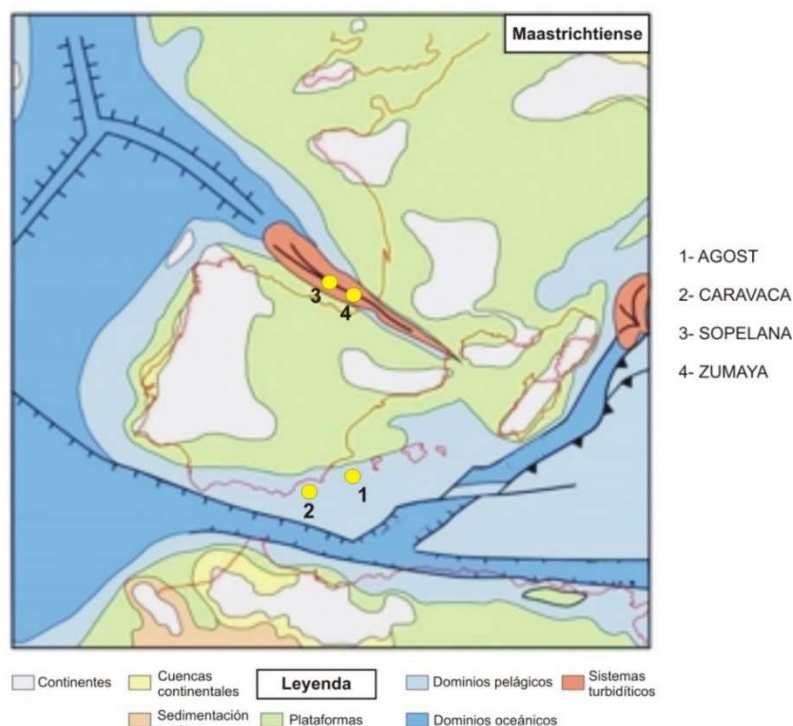


Figura 4.6. Reconstrucción paleogeográfica de la Península Ibérica en el Maastrichtiense y situación de las secciones españolas estudiadas. Las líneas rojas indican la correspondencia aproximada con la geografía actual. (Modificado de Martín-Algarra y Vera, 2004).

En la lámina de impacto de Agost aparecen abundantes microesférulas con dos composiciones predominantes: feldespato potásico (100-200 esférulas/cm³) y óxidos de hierro (algo más abundantes, 200-300 cm⁻³) (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). Estas microesférulas han sido descritas como microkrystitas originadas durante el impacto meteorítico finicretácico y alteradas diagenéticamente, de modo que aunque sus composiciones no corresponden al material original, preservan texturas relictas indicativas de enfriamiento rápido a partir de material de alta temperatura. La composición de las microesférulas de óxidos de hierro parece ser próxima a la goethita, según los experimentos de difracción de rayos X, aunque no se descarta la presencia de otros óxidos o hidróxidos de Fe (Martínez-Ruiz et al., 1997). Las esférulas de Fe-O aparecen con dos morfologías distintas: *i*) esférulas individuales con formas parecidas a microtektitas (gotas, lágrimas, dos gotas pegadas, etc.), a veces recubiertas con pequeños cristales euhédricos de pirita que a su vez han sido reemplazados por óxidos de hierro; y *ii*) agregados de microesférulas más pequeñas que las anteriores, con texturas framboidales y también recubiertos de cristaltos euhédricos de pirita reemplazados por óxidos de Fe (Martínez-Ruiz et al., 1997). Adicionalmente, se detectan agregados de óxidos de hierro irregulares y de tamaños bastante mayores (incluso milimétricos), que parecen formados por la unión de microesférulas de Fe-O cementadas por una matriz fina anaranjada. En cuanto a las microesférulas de feldespato potásico, algunas aparecen con trazas de recubrimientos de óxidos de hierro. De mayor importancia son los núcleos hallados en algunas de estas microesférulas, con composiciones peculiares ricas en carbono y enriquecidas en iridio y otros PGE y en níquel (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). Estos autores han interpretado dichos núcleos ricos en carbono, con diámetros de entre 5 y 30 µm (compárese con los tamaños típicos de 100-500 µm de las microesférulas que los albergan), como material meteorítico original relictos, aunque con un grado desconocido de alteración diagenética; esta interpretación sería coherente con la propuesta de que el cuerpo responsable del impacto del límite K-T fue un condrito carbonáceo (ver Introducción).

Wdowiak et al. (2001) analizaron una muestra de la lámina de impacto de Agost mediante espectroscopía Mössbauer y detectaron abundante goethita superparamagnética con tamaños del orden de 15-25 nm. Interpretaron esta fase, similar a la encontrada en otras secciones, como una fase meteorítica originalmente condensada a partir de la pluma de impacto y depositada en todo el globo. Estos autores no parecen considerar la posibilidad de que esta goethita haya tenido un origen puramente diagenético.

Martínez-Ruiz et al. (1999) aportaron evidencias de un ambiente anómalo fuertemente reductor durante la deposición y/o la diagénesis temprana de la lámina de impacto: altas concentraciones de uranio autigénico; formación de pirita durante la diagénesis temprana, evidenciada por la presencia de relictos de pirita en algunas microesférulas de óxidos de hierro y presencia de algunos framboides de pirita (Martínez-Ruiz et al., 1997); presencia de cristales de barita en la lámina de impacto y en las microesférulas, barita co-precipitada con altas concentraciones de Eu (europio), elemento que en condiciones marinas sólo se removiliza en situaciones muy reductoras. También se ha detectado la presencia de cristales de yeso en la lámina de impacto de Agost (Martínez-Ruiz, 1994), formados quizá por oxidación de la pirita.

Por encima de la lámina de impacto, los primeros centímetros del Daniense están representados en Agost por una capa arcillosa de tonos grises y verdes, con un espesor de entre 5 y 12 cm, variable lateralmente. Esta capa corresponde a la arcilla del límite K-T presente en numerosas secciones marinas de todo el globo. Dicha capa de arcilla da paso a capas sucesivas de margas y calizas margosas del Daniense. En algunos puntos de la sección, en la parte alta de esta arcilla verdosa se observa una capa intercalada de margas de alrededor de 1 cm de espesor. No obstante, la transición entre la arcilla y las margas del Daniense es gradual, de ahí la variabilidad en el espesor de aquella y la presencia o ausencia de la capa de margas intercalada en su parte superior, dependiendo del punto de la sección considerado. La Figura 4.7 muestra el

aspecto en campo de las litologías anteriores. En la Figura 4.8 se observan fotografías detalladas de fragmentos de material del límite K-T, tomadas en el laboratorio.

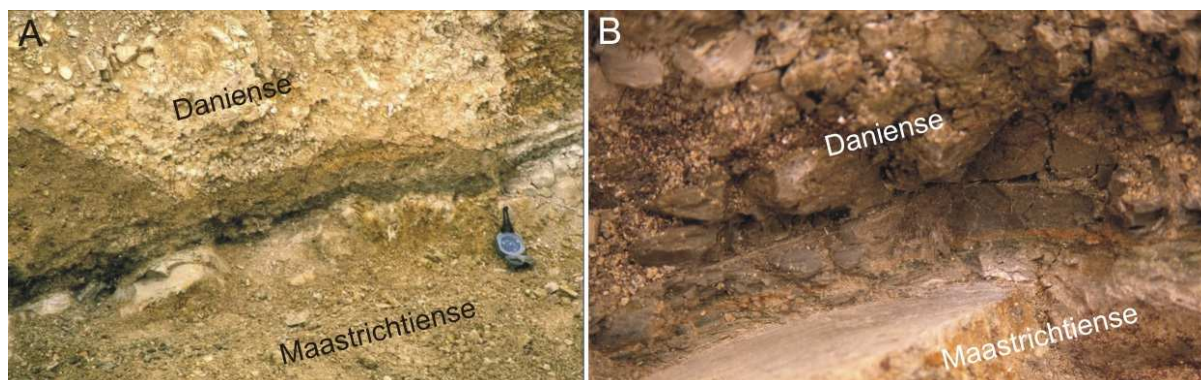


Figura 4.7. Fotografías de campo de la sección de Agost. A) Materiales del Maastrichtiense terminal, límite K-T y Daniense basal. B) Detalle de la lámina de impacto del límite K-T.

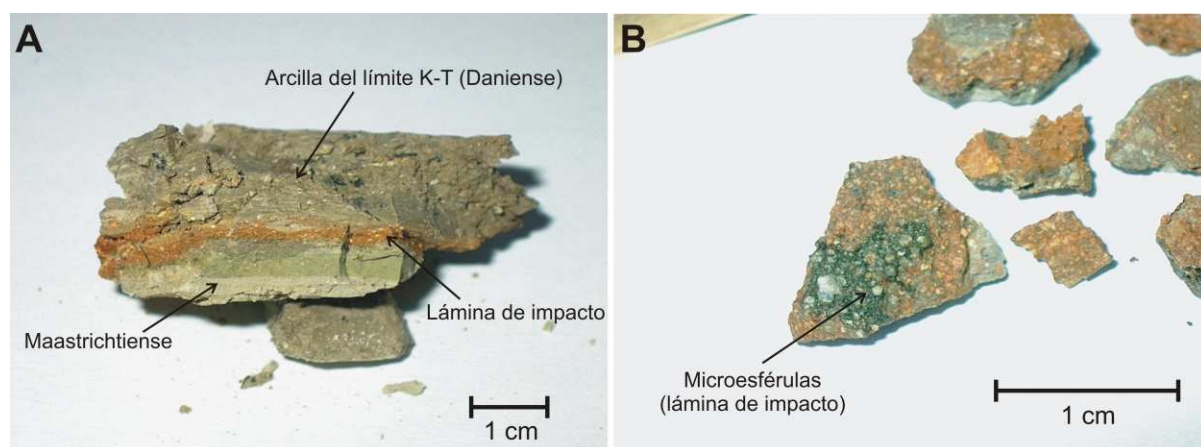


Figura 4.8. Fragmentos de material del límite K-T de Agost. A) Vista transversal a la estratificación: último cm del Maastrichtiense, lámina de impacto y primer cm del Daniense. B) Detalle de la lámina de impacto donde se aprecian microesférulas de feldespato potásico (blancas) y de óxidos de hierro (oscuras).

De acuerdo con los datos de Martínez-Ruiz (1994) (ver también Ortega-Huertas et al., 1995), tanto el Maastrichtiense terminal como el Daniense basal de Agost presentan una similar asociación de minerales arcillosos: esmectita-illita-caolinita, con algo de paligorskita y clorita en el Daniense. Los índices de detritismo deducidos de la geoquímica son elevados, lo cual es coherente con el carácter típicamente detrítico de la illita y la caolinita. Los datos de arcillas y del contenido en cuarzo son compatibles con un incremento del detritismo en el Daniense basal. La presencia de abundante caolinita detrítica (los valores oscilan entre el 15 y el 45% del total de arcillas, con valores medios del 31.7% y el 31.5% para el Daniense basal y el Maastrichtiense terminal, respectivamente), procedente de la masa emergida cercana, es interpretada por Martínez-Ruiz (1994) como indicativa de una paleoclimatología cálida y húmeda, que conduciría a la formación de caolinita en los suelos bien drenados de las zonas con niveles elevados de precipitación. Los datos composicionales de las esmectitas (en su mayoría beidellitas ricas en Fe o beidellitas nontroníticas, incluso con algunas nontronitas) son compatibles con una procedencia a partir de suelos con contrastes estacionales de humedad y elevadas temperaturas, o bien por alteración de rocas máficas.

En Agost, la coincidencia de la lámina de impacto con la extinción abrupta de al menos el 70% de las especies de foraminíferos planctónicos ha sido documentada por Molina et al. (1996; 2005). Además, tanto las especies supervivientes del Cretácico como las originadas justo después del límite K-T corresponden a

especies cosmopolitas pequeñas, capaces de sobrevivir en un amplio espectro de condiciones, indicando esto una fuerte perturbación de las condiciones medioambientales. Los foraminíferos bentónicos (Alegret et al., 2003), aunque sufrieron escasas extinciones (~5 %), muestran una reorganización ecológica muy importante justo después de la lámina de impacto: durante el Maastrichtiense terminal, las especies son predominantemente infaunales (habitantes de los primeros cm del sedimento), indicando un aporte estable y alto de alimentos en forma de materia orgánica al fondo marino; en la arcilla del límite, los foraminíferos bentónicos son mucho más escasos, con posibles indicios de disolución y de somerización de la lisoclina, y aparecen picos transitorios de especies oportunistas resistentes a condiciones ambientales inestables y/o ambientes hipóxicos; en las margas del Daniense basal, el bentos aparece dominado por especies epifaunales (habitantes de la superficie del sedimento) o por un combinado infaunal-epifaunal, indicando una disminución importante del aporte de materia orgánica al fondo marino respecto de los niveles del Maastrichtiense. Estos indicios de posibles condiciones hipóxicas/anóxicas justo en el límite K-T son coherentes con las condiciones reductoras deducidas de la geoquímica.

Finalmente, cabe resaltar los estudios de los icnofósiles del límite K-T en Agost desarrollados por Rodríguez-Tovar (2001) y Rodríguez-Tovar et al. (2005; 2006). Estos trabajos, además de indicar que la sección de Agost no presenta hiatos estratigráficos en el límite K-T, han revelado la presencia en los últimos centímetros del Maastrichtiense de abundantes fósiles traza, algunos rellenos de material procedente de la lámina de impacto (incluyendo microesférulas de óxidos de hierro) y de la arcilla oscura del Daniense basal. La mayor concentración de estos icnofósiles se encuentra en los últimos 1.5 cm de las margas del Maastrichtiense, justo debajo de la lámina de impacto, de lo que se puede deducir que la bioturbación ha redistribuido parte del material de la lámina de impacto en los últimos centímetros del Maastrichtiense.

4.2.2. Caravaca

La sección de Caravaca, situada en la provincia de Murcia cercana a la localidad de Caravaca de la Cruz, fue descrita por primera vez por Durand-Delga y Magné (1958), aunque los estudios centrados en el límite K-T en esta sección florecieron a partir del trabajo de Smit (1977). Resúmenes de las características bioestratigráficas, geoquímicas, mineralógicas, etc. de esta sección pueden hallarse en Molina et al. (2001) y Smit (2005). Caravaca se encuentra en el Subbético Externo, algo más hacia el exterior del paleomargen continental ibérico que la sección, similar en muchos aspectos, de Agost. En Caravaca, al igual que en Agost, los sedimentos del límite K-T corresponden a un ambiente hemipelágico de talud continental, con aportes de baja energía de partículas biogénicas carbonáticas y de terrígenos continentales (ver la paleogeografía en la Figura 4.6). Los foraminíferos bentónicos indican una paleobatimetría en el tránsito K-T correspondiente al talud medio (*middle bathyal*, 600-1000 m de profundidad; Coccioni et al., 1993; Coccioni y Galeotti, 1994; Chacón y Martín-Chivelet, 2005b), quizás con una ligera somerización al final del Maastrichtiense y una tendencia a la profundización en el Daniense (Chacón y Martín-Chivelet, 2005b).

El Maastrichtiense y el Daniense están representados por una sucesión de margas y calizas margosas hemipelágicas de talud continental, con algunas intercalaciones de calizas duras pelágicas y calciturbiditas, haciéndose éstas últimas más abundantes en el Daniense, lo que indica un incremento en el aporte de terrígenos probablemente relacionado con los cambios en el régimen tectónico y sedimentario propuestos para la región y relacionados con variaciones en el régimen de convergencia de las placas Africana y Euroasiática (Chacón y Martín-Chivelet, 2005b). Existen distintas estimaciones de las tasas de sedimentación compacta en Caravaca, realizadas en base a datos magnetoestratigráficos y bioestratigráficos. Smit (1982; 1990) propuso 4.04 cm/ka para el Cretácico final y 2 cm/ka para el Terciario basal. Arinobu et al. (1999), en base a calibraciones posteriores de la escala de polaridades geomagnéticas, propusieron 3.1 cm/ka para el

Maastrichtiense final y 1.7 cm/ka para las margas del Daniense basal; además, suponiendo un aporte constante de terrígenos y dada la diferencia de contenido en carbonatos en la arcilla del límite K-T y en las primeras margas Danienses, estimaron en 0.8 cm/ka la tasa de sedimentación para la arcilla. Smit (2005) revisó posteriormente sus estimaciones, indicando 3.1 cm/ka para el Maastrichtiense terminal y 1.4 cm/ka para el Daniense basal, en buena concordancia con las estimaciones de Arinobu et al. (1999).

En Caravaca, al igual que en Agost, el límite K-T se sitúa en la base de una capa de arcilla rojiza de 2-3 mm de espesor, asociada a una caída brusca del contenido en carbonatos y cuya composición está dominada por esmectitas ricas en Fe de la serie beidellitas-nontronitas (Martínez-Ruiz, 1994; Ortega-Huertas et al., 1995). En dicha capa, correspondiente a la lámina de impacto, se detecta un pico en la concentración de iridio (25.5 ppb, Smit y Hertogen, 1980; 44 ppb, Smit y ten Kate, 1982; 73 ppb, Schmitz, 1988; 35.2 ppb, Martínez-Ruiz, 1994) y otros PGE, además de concentraciones anómalas de otros elementos como el Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, As, Sb, anomalías isotópicas en los cocientes $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (Smit y Hertogen, 1981; Romein y Smit, 1981; Smit y ten Kate, 1982; Martínez-Ruiz, 1994) y un aumento en el contenido de carbono orgánico total (TOC, Martínez-Ruiz, 1994). Kyte et al. (1985) y Martínez-Ruiz (1994) determinaron que las abundancias relativas de los PGE en Caravaca eran muy similares a las observadas en los meteoritos condriticos. En la lámina de impacto también se encuentran numerosas ($100\text{-}300\text{ cm}^{-3}$) microesférulas ($100\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$) de feldespato potásico con texturas fibrorradiales y dendríticas de enfriamiento rápido (*quenching*), interpretadas como microkrystitas cuya composición ha sido alterada diagenéticamente (Smit y Klaver, 1981; Montanari et al., 1983; Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). No es raro observar trazas de óxidos de hierro indiferenciados recubriendo parcialmente la superficie de las microesférulas de feldespato potásico. Igual que en Agost, en algunas microesférulas se han hallado núcleos con composiciones ricas en carbono, en iridio y otros PGE y en níquel (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997), interpretados también como material meteorítico relicto. A diferencia de Agost, en Caravaca es raro encontrar microesférulas de Fe-O, aunque sí se observan algunos agregados irregulares constituidos por esférulitas más pequeñas de óxidos de hierro. Al examinar en detalle la textura de estos agregados de Fe-O se observan numerosos cristalitos octaédricos, probablemente piríticos en origen, pseudomorfizados por óxidos de hierro (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). También se ha detectado la presencia de cristales de yeso en la lámina de impacto de Caravaca (Martínez-Ruiz, 1994), formados quizá por oxidación de la pirita.

En la lámina de impacto de Caravaca se ha descrito la presencia de marcadores de impacto adicionales. Shukolyukov y Lugmair (1998) encontraron que la composición isotópica del Cr en la lámina de impacto era igual que en los condritos carbonáceos. Bohor et al. (1986) primero y Robin et al. (1991) un poco después encontraron abundantes cristales micrométricos de espinelas (*sensu lato*) ricas en Mg y Ni, denominadas también magnesioferritas, que en Caravaca se encuentran principalmente dispersas en la matriz arcillosa de la lámina de impacto, a diferencia de otras secciones donde se encuentran concentradas en las microkrystitas. Como recoge Smit (2005), estas espinelas se encuentran enriquecidas en iridio y otros elementos siderófilos, hecho que, junto con sus texturas de cristalización rápida a partir de material fundido de alta temperatura, conduce a pensar que se formaron a partir del material de la pluma de vapor de impacto, muy enriquecido en la fracción meteorítica. Robin et al. (1991) estudiaron la distribución estratigráfica detallada de las espinelas en Caravaca y hallaron que, aunque la mayor abundancia se encuentra en la lámina de impacto ($\sim 220\text{ mg}^{-1}$), existen concentraciones apreciables en los últimos 0.5-1 cm de margas maastrichtienses y sobre todo en los primeros 1-1.5 cm de arcillas danienses, debido probablemente a removilización postdeposicional por bioturbación.

En la lámina de impacto de Caravaca se ha documentado la presencia de cantidades anómalas de partículas de hollín (Wolbach et al., 1985), interpretadas como debidas a extensos incendios en las masas

boscosas continentales provocados por el impacto meteorítico. Más recientemente, Arinobu et al. (1999) realizaron un detallado estudio, encontrando picos de abundancia de hidrocarburos aromáticos policíclicos de origen pirosintético en la lámina de impacto, con ligeros aumentos también en el último centímetro del Maastrichtiense y en los primeros 3 cm del Daniense. Según estos autores, también se detecta una caída fuerte en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en los alkanos de origen vegetal terrestre, de donde se deduce un aumento atmosférico correspondiente de la proporción de ^{12}C ligero. Todo esto indica de nuevo la existencia de grandes incendios en las masas vegetales continentales en coincidencia con el límite K-T. Posteriormente Arinobu et al. (2005) han documentado la presencia, también en la lámina de impacto de Caravaca, de un pico en la abundancia de ácidos grasos de origen orgánico continental, con abundancias también algo elevadas en el último centímetro del Maastrichtiense y en los primeros 3 cm del Daniense. Estos autores interpretan este resultado como compatible con un aumento en el transporte fluvial de materiales continentales a la cuenca marina, quizá relacionado con un aumento en las precipitaciones a continuación del límite K-T.

Wdowiak et al. (2001) analizaron la lámina de impacto de Caravaca mediante espectroscopía Mössbauer y detectaron la presencia de abundante goethita superparamagnética (15-25 nm). Como en el caso de Agost, interpretaron esta goethita como una fase meteorítica originalmente condensada a partir de la pluma de impacto, sin considerar un posible origen diagenético.

Al igual que en Agost, en Caravaca también existen evidencias geoquímicas y mineralógicas sólidas que apuntan a un ambiente fuertemente reductor justo después del impacto finicretácico (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1999; Molina et al., 2001; Sosa-Montes De Oca et al., 2013), aunque probablemente en el caso de Caravaca estas condiciones reductoras no fueron tan intensas como en Agost, lo cual podría explicar la ausencia de microesférulas de Fe-O. Después de la lámina de impacto, los primeros 10-15 cm del Daniense están representados por una capa de arcilla gris-verdosa, correspondiente a la arcilla del límite K-T, que da paso de forma gradual a las margas y calizas margosas del Daniense. El espesor de esta capa arcillosa presenta cierta variabilidad lateral, como en Agost. En la Figura 4.10 se puede observar el aspecto en campo de la sección de Caravaca y de las principales litologías en el límite K-T. La Figura 4.11 muestra dos fotografías de detalle tomadas en el laboratorio.

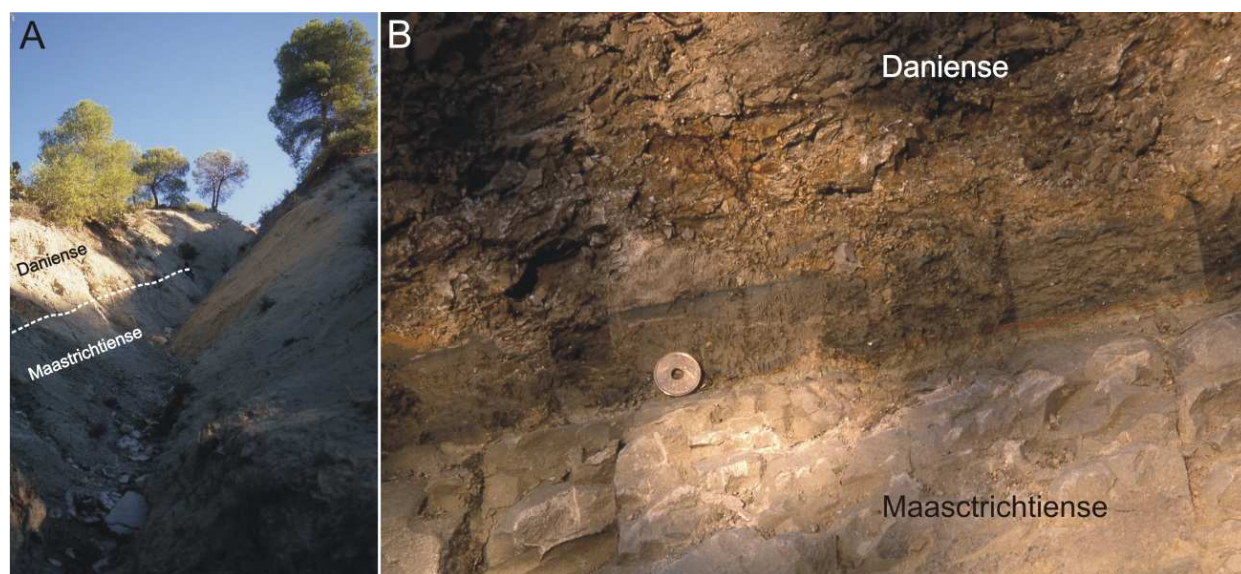


Figura 4.10. Fotografías de campo de la sección de Caravaca. A) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. B) Detalle de la lámina de impacto del límite K-T.

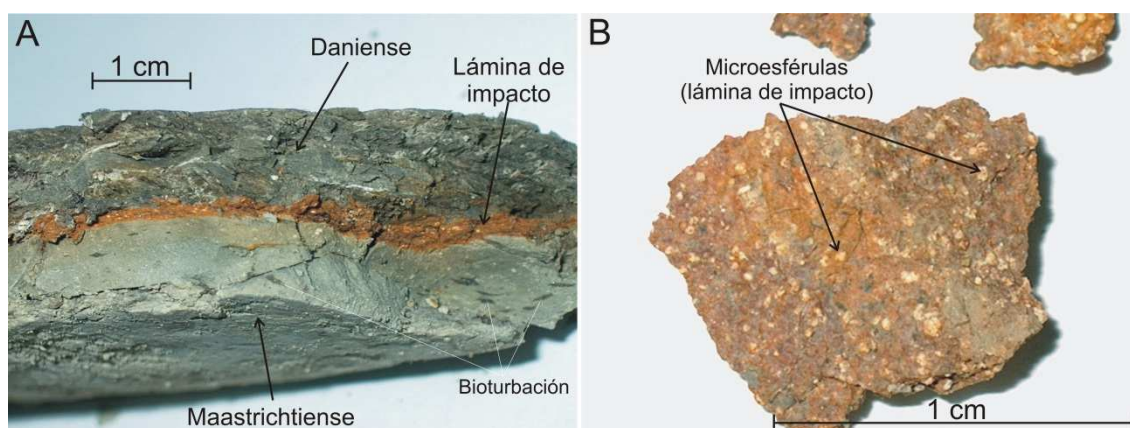


Figura 4.11. Fragmentos de material del límite K-T de Caravaca. A) Vista transversal a la estratificación: último cm del Maastrichtiense, lámina de impacto y primer cm del Daniense. Obsérvense las trazas oscuras de bioturbación en el Maastrichtiense terminal. B) Detalle del material de la lámina de impacto donde se aprecian microesférulas de feldespato potásico, algunas de tamaño casi milimétrico.

En Caravaca, de modo similar a Agost y de acuerdo con los datos de Martínez-Ruiz (1994) (ver también Ortega-Huertas et al., 1995), tanto el Maastrichtiense terminal como el Daniense basal presentan una similar asociación de minerales arcillosos: esmectita-illita-caolinita, con algo de paligorskita y clorita en el Daniense. Los índices de detritismo son elevados, en consonancia con el carácter típicamente detrítico de la illita y la caolinita. Dado que el muestreo efectuado por estos autores solo abarcó los últimos 13 cm del Maastrichtiense y los primeros 18 cm del Daniense, sus datos sobre las proporciones de los distintos minerales de la arcilla, y en concreto sobre la caolinita y sus implicaciones paleoclimáticas, tienen una extensión estratigráfica muy reducida y no tienen por qué ser extensibles al conjunto de sedimentos del Maastrichtiense terminal y el Daniense basal. No obstante, la estrecha similitud de Caravaca con Agost y la coincidencia de los datos en el intervalo muestreado conducen a interpretaciones similares para ambas secciones, con la abundancia de caolinita indicando, probablemente, climas cálidos y elevadas precipitaciones durante el tránsito K-T.

En Caravaca la lámina de impacto coincide con la extinción abrupta del 74% de las especies de foraminíferos planctónicos, según diversos autores (Smit, 1977, 1982; Molina et al., 1998; Kaiho y Lamolda, 1999; Arz et al., 2000). Igual que en Agost, tanto las especies supervivientes del Cretácico como las originadas justo después del límite K-T corresponden a pequeñas especies cosmopolitas capaces de sobrevivir en una amplia gama de condiciones, lo que indica una fuerte perturbación medioambiental. Varios estudios han documentado también la drástica reducción en la abundancia de especies de nanoplancton calcáreo (cocolitofóridos) en coincidencia con la lámina de impacto de Caravaca, colapso seguido por la aparición de diversos picos de abundancia de especies oportunistas, y por la aparición en el Daniense de nuevas especies, generalmente muy pequeñas (Romein, 1977; Gardin y Monechi, 1998; Lamolda et al., 2005). En Caravaca los foraminíferos bentónicos tampoco sufrieron extinciones significativas, aunque sí una reorganización ecológica profunda justo después de la lámina de impacto (Coccioni et al., 1993; Coccioni y Galeotti, 1994): en el Maastrichtiense terminal la asociación es diversa, con especies infaunales y epifaunales que indican un aporte estable de nutrientes y aguas con un nivel de oxigenación medio-bueno; justo en el límite K-T hay una caída muy fuerte de la diversidad de especies (aunque no extinciones; muchas especies desaparecen de la sección, pero sobreviven en otras localizaciones y vuelven a aparecer más arriba en el Daniense) e indicios de un aporte brusco de materia orgánica al fondo oceánico, con la proliferación de especies infaunales oportunistas, lo que provocaría condiciones hipóxicas, en concordancia con las condiciones reductoras deducidas de la geoquímica y la mineralogía; durante el Daniense basal se produjo la recuperación de las condiciones normales, aunque con una mayor abundancia de las especies epifaunales, lo que indica un

aporte de materia orgánica menor que en el Maastrichtiense terminal, en conexión con la caída brusca en la productividad primaria asociada a la arcilla del límite K-T.

Rodríguez-Tovar y Uchman (2006) y Sosa-Montes de Oca et al. (2015) han estudiado en detalle los icnofósiles a través del límite K-T en Caravaca, encontrando en los últimos decímetros del Maastrichtiense trazas de diferentes especies rellenas con material procedente de la arcilla del límite K-T. Aunque algunas de estas trazas alcanzan los 90 cm por debajo del límite K-T, su abundancia es mayor en los últimos ~10 cm del Maastrichtiense. Por tanto, esta bioturbación, al igual que en Agost, ha producido cierta redistribución del material de la arcilla del límite K-T y probablemente también de la lámina de impacto en los últimos centímetros del Cretácico y en los primeros del Terciario.

4.2.3. Zumaya

La sección de Zumaya fue descrita por Gómez de Llarena (1946; 1954; 1956), aunque fue a partir de los trabajos de Herm (1963) y Hillebrandt (1965) cuando se conoció internacionalmente. Resúmenes de las características paleogeográficas, mineralógicas, geoquímicas y bioestratigráficas de esta sección pueden encontrarse en Lamolda et al. (1988) y Bernaola et al. (2006). Zumaya se encuentra en la costa Vasco-Cantábrica (provincia de Guipúzcoa) y pertenece a las Unidades del Pirineo Occidental. El afloramiento está formado por rocas sedimentarias que fueron depositadas en lo que alternativamente se denomina Cuenca Vasco-Cantábrica o Dominio Vasco-Cantábrico. Ésta consistía en una cuenca marina abierta hacia el oeste (hacia el Atlántico) que separaba las placas europea e ibérica y que acumuló sedimentos hasta su cierre a finales del Eoceno, provocado por la convergencia euro-africana. Dicho cierre, responsable de la orogenia que ha dado lugar a los Pirineos, provocó el plegamiento y afloramiento de los materiales que se observan en Zumaya y que por tanto han sufrido un fuerte tectonismo. Los sedimentos de Zumaya fueron depositados en un ambiente hemipelágico, en la parte central de la cuenca y lejos de las plataformas continentales de sus flancos (ver paleogeografía en la Figura 4.6), y consisten en alternancias de margas y calizas, con intercalaciones de capas turbidíticas siliciclásticas, calcáreas o mixtas. Los foraminíferos bentónicos indican una paleobatimetría para el límite K-T de alrededor de 1000 m de profundidad (*middle bathyal* inferior o *lower bathyal* superior) (Kuhnt y Kaminski, 1993, 1997; Alegret y Ortiz, 2010), coherente con los análisis paleogeográficos y de facies sedimentarias (ver por ejemplo Pujalte et al., 1998). Hacia el techo del Daniense se observa una tendencia a la somerización (Alegret y Ortiz, 2010).

El Maastrichtiense de Zumaya está representado por alternancias de margas purpúreas y calizas margosas de tonos grises, con intercalaciones de turbiditas siliciclásticas (Bernaola et al., 2006). El Daniense está formado por una alternancia de calizas y margas rosáceas y grisáceas con algunas turbiditas calcáreas de poca potencia intercaladas. En cuanto a las tasas de sedimentación compacta, Groot et al. (1989) estimaron 1.34 cm/ka para el Daniense, Ten Kate y Sprenger (1993) estimaron 3.5 cm/ka para el Maastrichtiense terminal y 1.2-1.9 cm/ka para el Daniense basal, y más recientemente Dinarès-Turrell et al. (2003) determinaron ~ 1.12 cm/ka para el Daniense, no existiendo buenos datos magnetoestratigráficos para el Maastrichtiense. Debido a lo detallado de su estudio, los datos proporcionados por Dinarès-Turrell et al. (2003) parecen los más ajustados; además, estos autores han desarrollado una cicloestratigrafía completa del Daniense de Zumaya que permite la construcción de un modelo detallado de tasas de sedimentación de alta resolución.

El límite K-T de Zumaya está representado por una capa de arcillas margosas grises de 7-8 cm de potencia, correspondientes a la arcilla del límite K-T de otras secciones, con una caída brusca en el contenido en carbonatos, que descienden desde valores del 60% a finales del Maastrichtiense hasta un valor del 13%

en la base de la capa arcillosa (Martínez-Ruiz, 1994). Tanto en la base como en el techo de esta capa arcillosa aparecen precipitados de calcita de 1-3 cm de espesor. Estas capas de calcita son, muy probablemente, producto de la tectonización experimentada por las unidades, que ha hecho que la capa arcillosa actúe de capa de despegue para el deslizamiento relativo de los materiales más duros infra y suprayacentes, favoreciendo la precipitación de calcita en las superficies de contacto (*slickensides*). La capa de calcita inferior ha alterado irregularmente la parte basal de la arcilla del límite K-T, resultando en una alteración seria de la lámina de impacto de Zumaya, de la cual sólo se observan parches irregulares de material granuloso, amarillento o rojizo, adheridos a la cara superior de esta capa de calcita basal o bien intercalados dentro de las diferentes sub-capas en que a veces se divide esta calcita basal. En estos restos de la lámina de impacto se ha detectado un enriquecimiento en iridio (26.3 ppb, Smit, 1990; 8.7 ppb, Martínez-Ruiz, 1994) y otros PGE, así como la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni (Rocchia et al, 1996b). Los restos de la lámina de impacto presentan abundancias anómalamente elevadas de otros elementos, como Fe, As, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, U, así como un incremento en la proporción de carbono orgánico (*Total Organic Carbon*, TOC) (Smit y Ten Kate, 1982; Martínez-Ruiz, 1994). También se detectan anomalías isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (Mount et al., 1986; Martínez-Ruiz, 1994). Martínez-Ruiz (1994) ha documentado la presencia, en los restos de la lámina de impacto de Zumaya, de abundantes microesférulas de pirita ricas en As, que interpreta como microkrystitas de impacto reemplazadas diagenéticamente por pirita en un ambiente fuertemente reductor. A diferencia de Agot o Caravaca, donde también hay evidencias sólidas de un ambiente reductor durante la diagénesis más temprana de la lámina de impacto, en Zumaya no se habrían retomado condiciones suficientemente oxidantes, por lo que las microesférulas habrían podido conservar su composición pirítica sin ser reemplazadas totalmente por óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. También se ha detectado la presencia de cristales de yeso en la lámina de impacto de Zumaya (Martínez-Ruiz, 1994). La Figura 4.12 muestra el aspecto en campo de la sección y sus distintas litologías, mientras que la Figura 4.13 recoge fotos de laboratorio de una muestra de la capa de calcita en la base de las arcillas margosas del límite K-T, donde se aprecian restos de la lámina de impacto.

Las asociaciones de minerales de la arcilla de Zumaya están dominadas por illitas, con interestratificados illita-esmectita y con algo de caolinita y de clorita, tanto en el Maastrichtiense como en el Daniense (Martínez-Ruiz, 1994). Se trata de una asociación típicamente detrítica, procedente de la erosión de las áreas fuente continentales próximas a la cuenca.

Ten Kate y Sprenger (1993) estudiaron el contenido en carbonatos y la susceptibilidad magnética de Zumaya, analizando 634 muestras de los últimos 65 metros del Maastrichtiense (resolución media ~ 10 cm) y 336 muestras de los primeros 15 metros del Daniense (resolución media de ~ 4 cm). Los datos de estos autores muestran un incremento en los valores de susceptibilidad de la capa arcillosa del límite K-T y un descenso progresivo en los siguientes 30-40 cm de margas danienses, hasta alcanzar valores de fondo claramente inferiores a los valores de susceptibilidad de fondo del Maastrichtiense final. Además de esto, Ten Kate y Sprenger (1993) encontraron que las fluctuaciones de alta frecuencia de la susceptibilidad (y del contenido en carbonatos, correlacionado negativamente con la susceptibilidad) aumentaban su amplitud en el Daniense respecto al Maastrichtiense. Además, mediante análisis espectral, encontraron un fuerte control orbital de la señal, tanto de susceptibilidad como del contenido en carbonatos, especialmente en las frecuencias típicas de la excentricidad de la órbita terrestre (100-400 ka) y de la precesión del eje de rotación (18-26 ka). Dinarès-Turrell et al. (2003) realizaron otro estudio cicloestratigráfico detallado en el Paleoceno basal de Zumaya y confirmaron un control orbital fuerte de los patrones de sedimentación (a través del contenido en carbonatos), en las frecuencias típicas de la excentricidad y la precesión.

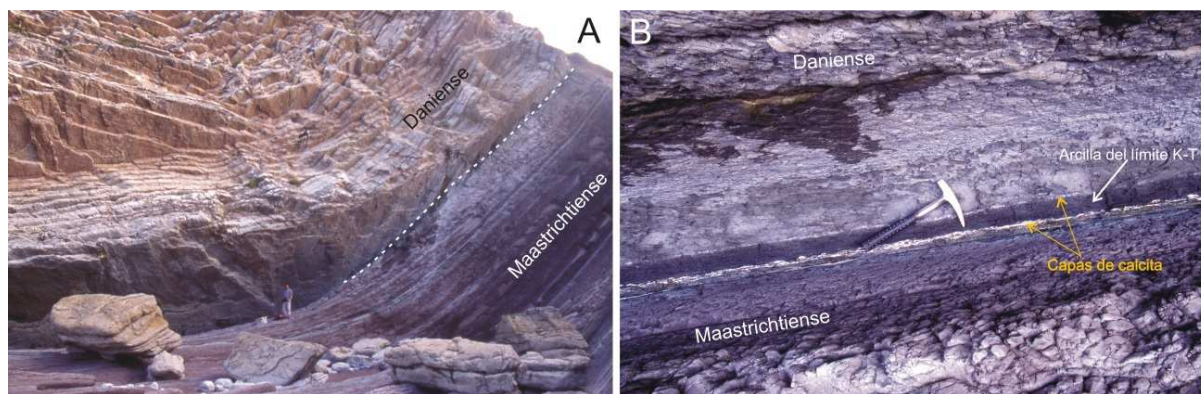


Figura 4.12. Fotografías de campo de la sección de Zumaya. A) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. B) Detalle de la arcilla del límite K-T y de las capas de calcita precipitadas en su base y en su techo.

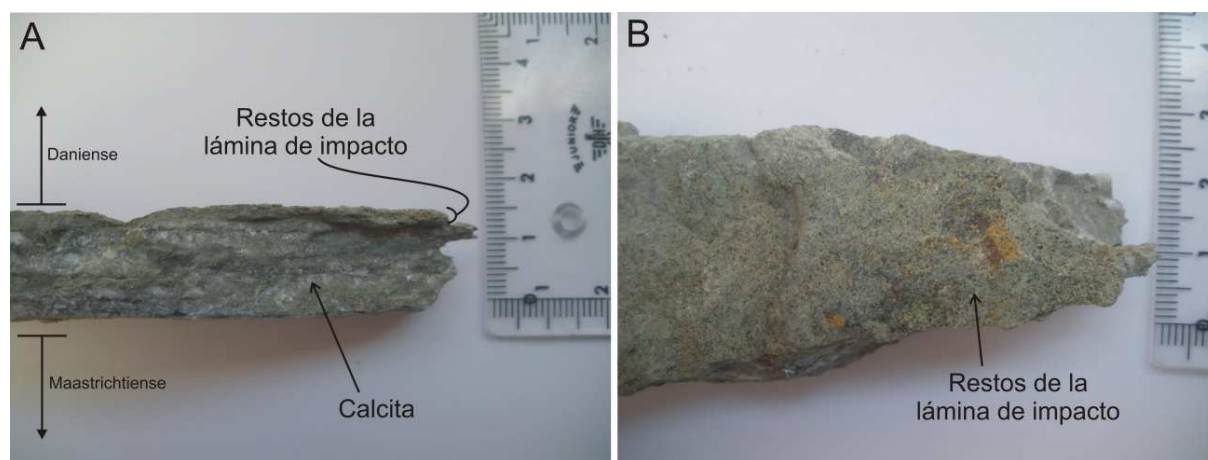


Figura 4.13. Fotografías de fragmentos de material del límite K-T de Zumaya, tomadas en el laboratorio. A) Vista transversal a la estratificación: capas de calcita precipitada en la base de la arcilla del límite K-T y restos de la lámina de impacto. B) Vista paralela a la estratificación: detalle del material de la lámina de impacto donde se aprecia la presencia de microesférulas de pirita (puntos oscuros). La escala de la regla está en cm.

Diferentes estudios han documentado la extinción abrupta justo en el límite K-T (lámina de impacto) de entre el 52 y el 70% de las especies de foraminíferos planctónicos presentes en Zumaya durante el Maastrichtiense final (Arenillas et al., 1998; Molina et al., 1998; Bernaola et al., 2006), extinguiéndose preferentemente las especies grandes, especializadas y tropicales/subtropicales y sobreviviendo preferentemente las especies pequeñas y cosmopolitas, resistentes a un espectro mayor de condiciones medioambientales. También se han documentado caídas bruscas tanto en la diversidad de especies como en las poblaciones de los nanofósiles calcáreos de Zumaya justo en el límite K-T, sobreviviendo preferentemente especies oportunistas y generalistas (Lamolda y Gorostidi, 1992; Bernaola et al., 2006). En Zumaya, como en otras secciones, los foraminíferos bentónicos no sufrieron extinciones significativas en el límite K-T, pero sí una reorganización ecológica profunda. Los cambios detectados en las comunidades indican un cambio desde una fauna dominada por especies infaunales a otra con mayor abundancia de epifaunales después del límite, de donde se ha deducido una caída en el aporte de alimentos al fondo (condiciones oligotróficas) en conexión con el desplome de la productividad en los océanos (Kuhnt y Kaminski, 1993; Alegret y Ortiz, 2010). También se detectan fluctuaciones en las proporciones entre distintas especies durante un tiempo después del límite, lo que según Alegret y Ortiz (2010) sugiere condiciones tróficas cambiantes debido a eventos de proliferación explosiva de productores no calcáreos oportunistas en las aguas oceánicas superficiales.

4.2.4. Sopelana

La presencia del límite K-T en la costa norte de Vizcaya fue descrita por De Jorge (1935), aunque no fue hasta el trabajo de Lamolda et al. (1983) que se realizó una descripción completa de la sección de Sopelana y de su bioestratigrafía detallada en torno al límite K-T. Sopelana se encuentra en la costa de Vizcaya justo al norte de Bilbao. Al igual que Zumaya, Sopelana pertenece a las Unidades del Pirineo Occidental correspondientes a los materiales, emergidos y plegados, que una vez se depositaron en la Cuenca Vasco-Cantábrica (ver paleogeografía en la Figura 4.6). Un buen resumen actualizado de sus características puede encontrarse en Rodríguez-Tovar et al. (2011). Los sedimentos de Sopelana fueron depositados en un ambiente hemipelágico, hacia la parte central de la cuenca, que anteriormente había constituido el Surco de Orio, lejos de las plataformas continentales de los flancos. Estos sedimentos consisten en alternancias de margas y calizas. Kuhnt y Kaminski (1993), en base a las asociaciones de foraminíferos bentónicos, similares a los de Zumaya, proponen una paleobatimetría para el límite K-T de alrededor de 1000 m de profundidad (*middle bathyal*). Por otro lado, Alegret et al. (2004a), también basándose en los foraminíferos bentónicos, proponen para Bidart, sección muy parecida a Sopelana situada en la costa francesa (más o menos simétricamente respecto al eje E-W de la cuenca), una paleobatimetría de 500-700 m (*upper-middle bathyal*). El análisis de icnofósiles de Rodríguez-Tovar et al. (2011) apunta también hacia paleobatimetrías *upper bathyal* (~ 500 m). En todo caso, la sedimentación en Sopelana parece haber sido más tranquila que en Zumaya, dada la ausencia general de turbiditas.

El Maastrichtiense terminal de Sopelana está representado por una alternancia de margas y calizas, correspondiendo sus últimos metros a margas grises y rosáceas. A continuación se encuentran 30 cm de margas arcillosas de color gris oscuro, que constituyen los primeros sedimentos del Daniense, equivalentes a la arcilla del límite K-T de otras secciones. Los primeros 1-2 cm de la base de estas margas arcillosas tienen un color rojizo y es ahí donde se sitúa el límite K-T. Por encima de estas margas arcillosas se encuentra una capa de caliza dura y después se retoma la alternancia de margas y calizas. Esta estratigrafía corresponde a la parte del afloramiento accesible en la playa de Sopelana (Sopelana A en Rodríguez-Tovar et al., 2011), que es la que se muestreó para el presente trabajo. Los datos bioestratigráficos de foraminíferos planctónicos hacen pensar que Sopelana A es incompleta, por encontrarse la zona P0 de la base del Daniense o bien ausente o bien comprimida en los primeros centímetros de las margas arcillosas grises (Rodríguez-Tovar et al., 2011). Esto explicaría que en Sopelana no se encuentre una lámina de impacto bien conservada como la de Agost o Caravaca, ni tan siquiera se detectan restos como en Zumaya. Además, la capa arcillosa del límite K-T abunda en rellenos calcíticos secundarios irregulares, precipitados a partir de cizalladuras debidas a la tectonización de las unidades (Martínez-Ruiz, 1994). En ocasiones, estos rellenos calcíticos aparecen asociados a precipitados rojizos secundarios de óxidos u oxi-hidróxidos de hierro. Rodríguez-Tovar et al. (2011) describen otro afloramiento del límite K-T en la misma sección, en lo alto de los acantilados de Sopelana (Sopelana B), con un mejor estado de preservación y una mayor completitud, aunque tampoco ahí se detecta una lámina de impacto clara. Este segundo afloramiento, no obstante, no ha sido analizado en el presente trabajo. Las tasas de sedimentación compacta en Sopelana han sido estimadas por Mary et al. (1991) a partir de la magnetoestratigrafía y la bioestratigrafía de la sección, encontrando 2.5 cm/ka para el Maastrichtiense y 0.7 cm/ka para el Daniense.

El límite K-T de Sopelana está asociado a una caída fuerte del contenido en carbonatos, que pasan del ~65% a finales del Maastrichtiense al ~10% en los primeros cm de las margas arcillosas del Daniense (Martínez-Ruiz, 1994). También se detectan anomalías isotópicas, con bruscas caídas tanto de $\delta^{13}\text{C}$ como de $\delta^{18}\text{O}$, y un aumento del carbono orgánico total TOC (Martínez-Ruiz, 1994). A pesar de no existir una lámina de impacto bien definida, en Sopelana aparecen anomalías geoquímicas claras aunque de menor intensidad

que las halladas en secciones con lámina de impacto bien preservada, tanto de iridio (1.7 ppb según Rocchia et al., 1988; 3.5 ppb según Martínez-Ruiz, 1994) y otros PGE, como de Fe, Co, Ni, Cr, As, Sb, U (Martínez-Ruiz, 1994). La anomalía de iridio presenta una estructura algo más compleja que en otras secciones, al no limitarse a un solo pico, sino que presenta dos picos en los primeros 10 cm de las margas arcillosas. Esto es perfectamente compatible con los procesos de difusión química y redistribución post-deposicional, que tienden a ensanchar (estratigráficamente) las anomalías geoquímicas, a veces de un modo amplio. Por contraste, las fases meteoríticas “pesadas”, como puedan ser las microkrystitas o las espinelas ricas en Mg, Ni, etc., sólo pueden removilizarse por medios mecánicos como la bioturbación, por lo que su distribución estratigráfica será siempre mucho más restringida (ver por ejemplo la comparación entre anomalías de iridio y de espinelas ricas en Mg-Ni en Robin et al., 1991). En la base de las margas arcillosas del límite K-T de Sopelana se encuentran algunas microesférulas dispersas compuestas de arcillas nontroníticas y óxidos de hierro, aunque su abundancia es escasa y están muy alteradas (Martínez-Ruiz, 1994), así como cantidades detectables de espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni (Robin et al., 1994; Robin y Rocchia, 1998). Todos estos datos son compatibles con la deposición inicial de la lámina de impacto en Sopelana, con una posterior redistribución estratigráfica de sus elementos químico-físicos característicos y con una fuerte alteración posterior debida a la tectonización de las unidades, que habría eliminado o diluido mucho los restos de la lámina de impacto. La Figura 4.14 muestra el aspecto en campo de la sección y sus distintas litologías.

La asociación de minerales de la arcilla de Sopelana es muy similar a la de Zumaya: están dominados por illitas, con interestratificados illita-esmectita, caolinita y algo de clorita, tanto en el Maastrichtiense como en el Daniense (Martínez-Ruiz, 1994). Se trata de una asociación típicamente detrítica, procedente de la erosión de las áreas fuente continentales próximas a la cuenca. Hay un pequeño aumento en el contenido en caolinita en el límite K-T y hasta 15 cm por encima.



Figura 4.14. Fotografías de campo de la sección de Sopelana. A) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. B) Detalle de la capa rojiza que marca el límite K-T, en la base de las margas arcillosas oscuras del principio del Daniense.

4.2.5. El Kef

En 1991 la IUGS (*International Union of Geological Sciences*), a propuesta de la ICS (*International Commission on Stratigraphy*), estableció la sección tunecina de El Kef, cercana a la población del mismo nombre, como la sección estratotipo (GSSP, *Global Stratotype Section and Point*) para la base del Daniense, es decir para el límite K-T. Para la localización del límite K-T en todas las demás secciones del mundo éstas se han de correlacionar con la sección de El Kef. Un muy buen resumen sobre la sección y sus características litológicas, bioestratigráficas, geoquímicas, etc., puede encontrarse en Molina et al. (2006), publicación con la que, oficialmente, se formaliza el carácter de estratotipo de El Kef. La sección se encuentra en el noroeste

de Túnez, en las unidades correspondientes a los sedimentos marinos de las Formaciones Abiod (Campaniense superior a Maastrichtiense inferior), El Haria (Maastrichtiense superior a Paleoceno) y Bou Dabous/El Garia (Eoceno inferior y medio), que fueron depositados en la antigua plataforma continental tunecina (ver paleogeografía en la Figura 4.15). Los estudios de foraminíferos bentónicos (Keller, 1988; Speijer y Van der Zwaan, 1994; Coccioni y Galeotti, 1998; Galeotti et al., 2004) indican una paleobatimetría de ~300-500 m, correspondiente a un ambiente nerítico externo o de talud superior (*outer neritic-upper bathyal*), en la parte más externa de la plataforma continental o en la parte superior del talud continental.

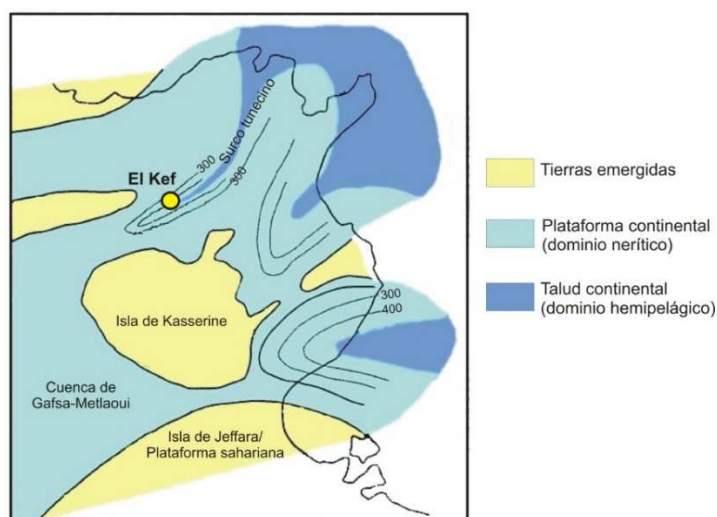


Figura 4.15. Reconstrucción paleogeográfica de la región tunecina en el Maastrichtiense y situación de la sección de El Kef, con algunas isolíneas de paleobatimetría aproximada. La línea negra de fondo indica la correspondencia aproximada con la geografía actual. (Modificado de Karoui-Yaakoub et al., 2002 y Adatte et al., 2002).

El Maastrichtiense final de El Kef está representado por 4.5 m de margas blanco-grisáceas con un contenido medio en carbonatos del ~40%. Sobre ellas descansa una capa de arcilla oscura de alrededor de 70-80 cm de espesor. En la parte baja de esta capa arcillosa el contenido en carbonatos es del ~5% y luego va aumentando hacia el techo, alcanzando valores del 10%. Por encima, la arcilla se transforma paulatinamente en una capa de margas arcillosas de ~1 m de espesor con un contenido en carbonatos del 14%, que dan paso a 10 m de margas blanco-grisáceas del Daniense. En la base de la capa más rica en arcilla y separándola de las margas maastrichtienses se encuentra una lámina rojiza de 1 a 3 mm de espesor, correspondiente a la lámina de impacto y en cuya base se sitúa el límite K-T. Esta lámina ha sufrido cierto grado de alteración, ya que se encuentra empaquetada entre dos capas de yeso autigénico, y en ella abundan la esmectita, la goethita y la hematites (Robin y Rocchia, 1998; Adatte et al., 2002; Molina et al., 2006). El conjunto de la lámina de impacto y los precipitados de yeso conforma un paquete de aproximadamente 1 cm de espesor. Este paquete presenta estados de desarrollo o de preservación variable, según nos desplazamos lateralmente por la sección: en algunos puntos está perfectamente definido, el color de la lámina de impacto es rojo intenso, ésta presenta laminación interna y las dos capas de yeso tienen continuidad lateral; en otros puntos sólo se aprecia una lámina arcillosa rojiza e irregular con fragmentos de yeso desorganizados.

La sección de El Kef se ha muestreado en dos puntos distintos, separados entre sí unos 15 m. El primer muestreo, que a partir de ahora se denominará El Kef-1, se realizó exactamente en el punto donde la ICS clavó una barra de acero de 1 m de longitud en el año 2006 después de una revisión de la sección, que había sufrido un deterioro notable desde su declaración como estratotipo en 1991. Esta barra constituye la materialización física de la “Golden Spike” de la ICS para la base del Daniense. La sección experimenta un

rápido deterioro, al ser cubierta recurrentemente con material removido desde los flancos de la quebrada en la que se encuentra. El muestreo para el presente trabajo se realizó en enero de 2008, menos de dos años después de la colocación de la *Golden Spike*, y en ese momento tanto la barra de acero de la ICS como el propio límite K-T estaban completamente cubiertos con material arcilloso, siendo completamente invisibles; hizo falta cavar una trinchera nueva de alrededor de 0.5 m de profundidad (y algo de suerte) para dar con la marca de la ICS. En ese punto de la sección, el paquete formado por la lámina de impacto y las capas de yeso no existe, en su lugar aparece una capa rojiza irregular con fragmentos dispersos de yeso. El segundo punto de muestreo, El Kef-2, se eligió 10 m quebrada arriba, pues al excavar una segunda trinchera se observó que allí la lámina de impacto y sus capas adyacentes de yeso estaban perfectamente preservadas. La Figura 4.17 muestra fotos generales de la sección, con los dos puntos de muestreo. Las Figuras 4.17 y 4.17 presentan el aspecto en campo de las distintas litologías en ambos puntos. La Figura 4.19 muestra fotografías detalladas tomadas en el laboratorio de muestras del paquete lámina de impacto+capas de yeso, recogidas en El Kef-2.

Aunque sólo se aprecia levemente en las fotografías de la sección, en El Kef se encontraron, tanto en los sedimentos maastrichtienses como danienses, algunos niveles con nódulos de material rojizo. Al disgregarlos y examinarlos en el laboratorio, estos nódulos demuestran ser arcilla rojiza arracimada alrededor de cristales de yeso autigénico similares a los hallados en la lámina del límite K-T. En El Kef-1, estos niveles se muestrearon en -30-35 cm y -9-11 cm (Maastrichtiense terminal), donde aparecían con claridad, y aunque en los materiales danienses no se observó ningún nivel similar bien definido, sí se observaron trazas de material rojizo disperso irregularmente. En El Kef-2 se halló y muestreó un nivel con nódulos rojizos definido en +13+15 cm (Daniense basal); no se observaron más niveles bien definidos, aunque sí trazas dispersas rojizas tanto en el Maastrichtiense como en el Daniense.

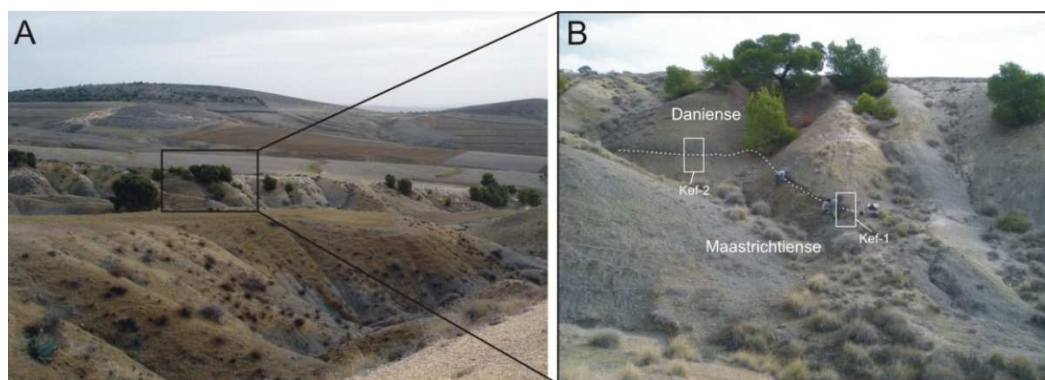


Figura 4.16. Fotografías de El Kef. A) Panorámica de la localización de la sección. B) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal; localización de los dos muestreos realizados, El Kef-1 y El Kef-2. El Kef-1 se sitúa sobre el marcador metálico colocado por la Comisión Internacional de Estratigrafía señalando la posición precisa del límite K-T.

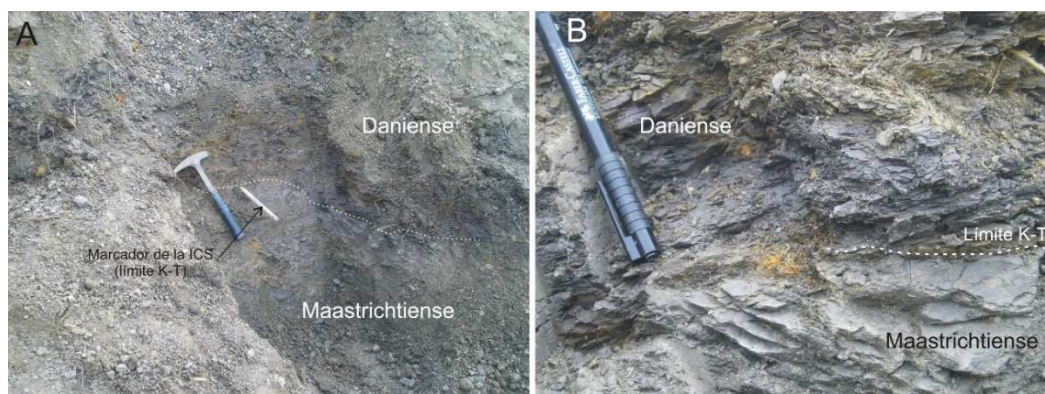


Figura 4.17. Fotografías del punto de muestreo El Kef-1. A) Vista general de las litologías muestreadas y del marcador metálico emplazado por la ICS en el límite K-T. B) Detalle del límite K-T.

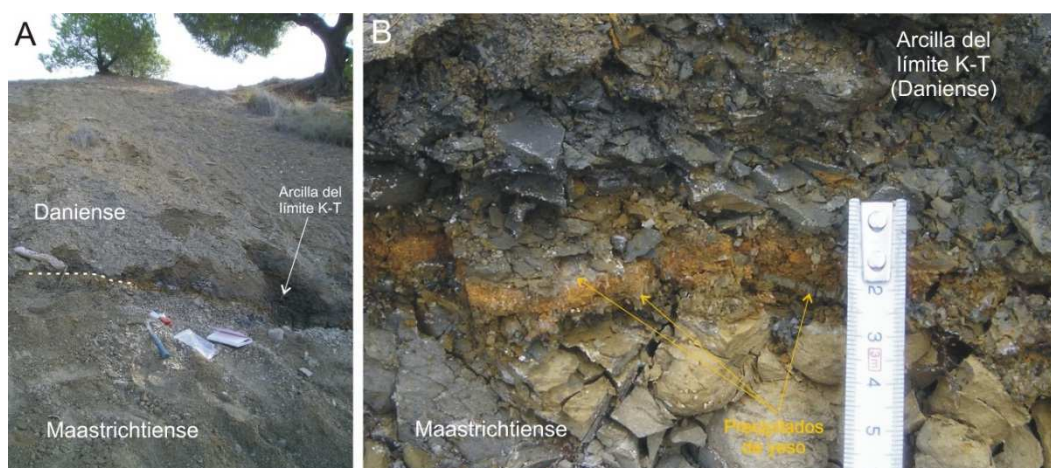


Figura 4.18. Fotografías del punto de muestreo El Kef-2. A) Vista general de las litologías muestreadas. B) Detalle del límite K-T, donde se observan las capas de yeso precipitado y el material rojizo.

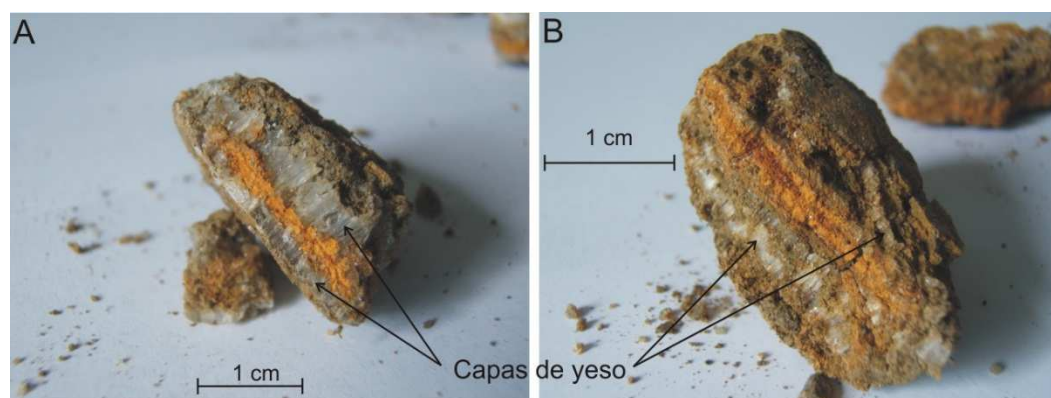


Figura 4.19. Fotografías de dos fragmentos de material del límite K-T de El Kef-2, tomadas en el laboratorio. A) Fragmento muy bien conservado, donde se aprecian las dos capas de yeso precipitado empaquetando al material rojizo de la lámina de impacto. B) Fragmento más alterado; obsérvense la fragmentación y subdivisión de las capas de yeso, así como la estructura de la capa rojiza.

En El Kef se ha documentado un aumento anómalo del contenido en iridio, con un pico coincidente con la lámina de impacto (6.5 ppb, Kuslys y Krähenbühl, 1983; 18 ppb, Rocchia y Robin, 1998) y valores menores, pero elevados respecto a los valores de fondo, 1 m por encima y por debajo del límite, que han sido interpretados como debidos a difusión química postdeposicional en el agua intersticial antes de la compactación de los sedimentos (Robin et al., 1991; Rocchia y Robin, 1998). También se ha detectado un pico en la abundancia de espinelas ricas en Mg y Ni, confinado en la lámina de impacto (~220 cristales/mg, Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998) y que no muestra concentraciones apreciables fuera de ella (las concentraciones descienden a 0.1 cristales/mg dos centímetros por debajo y por encima de la lámina de impacto), lo que probablemente indica tasas muy bajas de bioturbación. Los estudios mencionados no detectaron ninguna espinela ni en las capas de yeso contiguas a la lámina de impacto (lo que es coherente con un origen autigénico de aquellas) ni en el resto de sedimentos comprendidos entre -50 y +200 cm (medidos respecto al límite K-T). Además de estos marcadores de impacto, el límite K-T de El Kef está asociado a una caída muy brusca del contenido en carbonatos, que pasan del 40-50% en el Maastrichtiense terminal al 2-5% en los primeros cm del Daniense basal (Keller y Lindinger, 1989; Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998), a anomalías isotópicas en el $\delta^{13}\text{C}$ (Keller y Lindinger, 1989) y a un aumento brusco en el contenido en materia orgánica (TOC, Keller y Lindinger, 1989; Adatte et al., 2002). Además, Smit (1982) informó de la presencia de microesférulas de feldespato potásico (sanidina) y hematites en la lámina de impacto de El Kef.

A pesar de que no se dispone de ningún estudio de magnetoestratigrafía para El Kef, existen al menos dos estimaciones de las tasas de sedimentación compacta para la sección. Robin et al. (1991) utilizaron la bioestratigrafía, en concreto la potencia de las distintas biozonas de foraminíferos planctónicos, y su calibración mediante la magnetoestratigrafía de otras secciones, para estimar tasas de ~5 cm/ka en el Maastrichtiense terminal y ~2.5 cm/ka en la arcilla del Daniense basal. También basándose en la bioestratigrafía calibrada, Adatte et al. (2002) proponen tasas sensiblemente inferiores, de 2 cm/ka en el Maastrichtiense terminal, 1.1 cm/ka en la primera biozona del Daniense basal y 1.9 cm/ka en la segunda.

La asociación de minerales de la arcilla de El Kef está dominada claramente por la caolinita (~65%), con una cantidad menor de esmectita (~20%) y algo de clorita e illita (Adatte et al., 2002). Esta asociación se mantiene invariable, salvo fluctuaciones de alta frecuencia, tanto en el Maastrichtiense terminal como en el Daniense basal, aunque hacia el techo de la sección (5-6 m por encima del límite K-T) se detecta un aumento en la importancia relativa de la esmectita. Se trata de una asociación típicamente detrítica y propia de sedimentación en ambientes cercanos al continente. La abundancia de caolinita indica el predominio de un clima cálido y húmedo. Las fluctuaciones de alta frecuencia en el cociente caolinita/esmectita han sido interpretadas de una forma literal por Adatte et al. (2002) como indicadores de la variabilidad climática, asociando altos valores de dicho cociente a climas cálidos y húmedos y valores bajos a climas secos y más estacionales. No obstante, estos autores no parecen considerar el hecho, expuesto por Thiry (2000), de que los procesos de edafogénesis son procesos muy lentos que requieren tiempos del orden de ~1 Ma para producir suelos caolíníticos (o de otro tipo) en equilibrio con el clima y con volúmenes suficientes como para dejar una huella sedimentaria clara, lo cual hace que la resolución temporal de cualquier interpretación paleoclimática directa del contenido en arcillas detríticas de los sedimentos marinos no pueda ser mejor que ~1 Ma.

El patrón de extinciones de los foraminíferos planctónicos a través del límite K-T en El Kef ha sido objeto de una fuerte controversia, con algunos autores proponiendo una extinción gradual (Keller, 1988; Keller et al., 1995) y otros una extinción abrupta en coincidencia con la lámina de impacto (Smit, 1982; Olson y Liu, 1993). Esta controversia se intentó resolver con un test ciego, ya famoso, que resultó infructuoso por existir grandes discrepancias tanto en las metodologías como en las taxonomías utilizadas por los cuatro expertos participantes (ver los resultados en los varios artículos publicados en *Marine Micropaleontology* 29, 1997, 65-103). Posteriormente, Arenillas et al. (2000) han reexaminado estos datos y han efectuado un test independiente, encontrando resultados compatibles con una extinción abrupta de alrededor del 69% de especies de foraminíferos planctónicos en coincidencia con la lámina de impacto. Los foraminíferos bentónicos no sufrieron extinciones en el límite K-T de El Kef, aunque sí una reorganización ecológica profunda, pasando a una dominancia de especies epifaunales y propias de condiciones oligotróficas justo después del límite (Keller, 1988; Speijer y Van der Zwaan, 1994; Coccioni y Galeotti, 1998; Galeotti et al., 2004; Alegret et al., 2004b). Los nanofósiles calcáreos, por el contrario, sí experimentaron una extinción abrupta en el límite K-T, y un fuerte aumento de especies oportunistas justo después, con explosiones poblacionales esporádicas en el Daniense basal (Pospichal, 1994; Gardin y Monechi, 1998).

También se han documentado en El Kef las extinciones sufridas por los ostrácodos, que fueron importantes y coincidentes con el límite K-T (Donze et al., 1982). Los estudios de ammonites indican una fauna diversa hasta al menos 2 m por debajo del límite K-T (Goolaerts et al., 2004); la ausencia de ammonites en los últimos 2 m del Maastrichtiense se debe, muy probablemente, a problemas tafonómicos de preservación, más que a desapariciones propiamente dichas. Junto con los ammonites también se detecta una macrofauna diversa que incluye rudistas. La palinología de la sección indica un empobrecimiento de la diversidad en el límite K-T, aunque sin extinciones severas, pues al menos 2/3 de los taxones maastrichtienses

sobrevivieron al límite K-T (Meon, 1990; Donze y Meon, 1997). La palinología indica una flora en la región propia de la intersección de tres grandes provincias botánicas, Europa, África y Sudamérica, y un cambio en el límite K-T hacia un dominio de los taxones europeos (Meon, 1990), lo que podría indicar una transición hacia condiciones medioambientales más severas o cambiantes. Donze y Meon (1997) propusieron un cambio severo en la química de las aguas oceánicas superficiales justo en el límite K-T, que afectaría gravemente a las algas clorofílicas calcáreas, y la aparición de condiciones anóxicas.

Por último, hay que mencionar que en los últimos centímetros del Maastrichtiense de El Kef se observa la presencia de icnofósiles en forma de agujeros tubulares rellenos del material arcilloso de la base del Daniense (Molina et al., 2006), de modo que la bioturbación del sedimento del límite K-T, aunque haya sido baja (Robin et al., 1991), no ha sido nula y existe la posibilidad de que una pequeña fracción del material de la lámina de impacto haya sido removilizada.

4.2.6. Stevns Klint

La sección de Stevns Klint se encuentra en los acantilados de la costa oriental de Dinamarca, unos 50 km al sur de Copenhague. La sección ha sido descrita con detalle por Christensen et al. (1973). El Maastrichtiense final está representado por cretas (*chalk*) calcáreas blancas-grises con concreciones de sílex gris oscuro, generadas probablemente a partir de arrecifes de briozoos en un ambiente deposicional marino somero (nerítico, paleobatimetría < 100 m, Smit, 1999, ver paleogeografía en la Figura 4.20; estos materiales forman la capa I de la sección). Estas cretas dan paso a una capa de margas mucho más rica en arcilla denominada localmente *fiskeler* o *fish clay* por el contenido en restos óseos de peces, correspondiente a la arcilla del límite K-T. Dicha capa presenta una potencia variable, con un máximo de hasta 35 cm en algunos puntos, aunque suele ser centimétrica en muchos afloramientos. Por encima de ella y correspondiendo al Daniense basal se encuentra una capa de caliza endurecida blanca o algo amarillenta de unos 50 cm de espesor, denominada *Cerithium limestone* por la presencia de restos de éste género de gasterópodos (capa VI), a la que siguen nuevas capas de creta calcárea de briozoos. La capa margosa-arcillosa del límite K-T se subdivide en distintas subcapas (Figura 4.21), para cuya nomenclatura se seguirá aquí a Elliott et al. (1989), que introdujeron una ligera modificación a la nomenclatura original de Christensen et al. (1973).

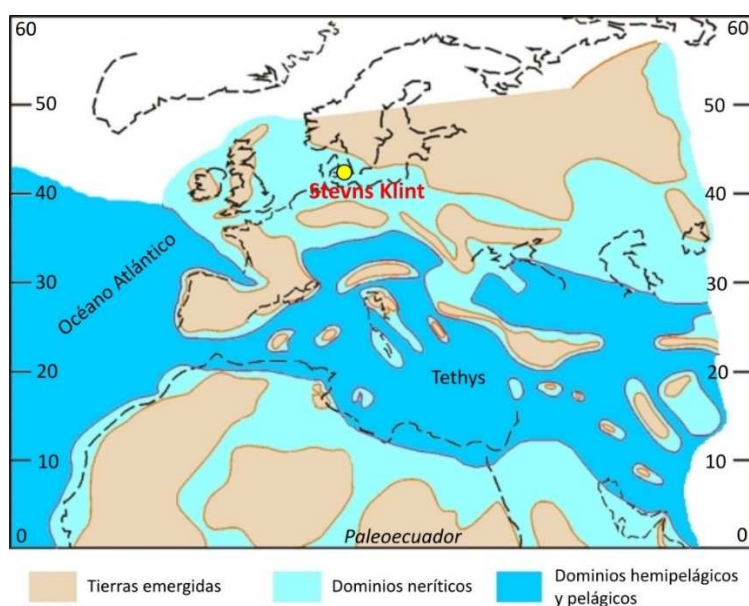


Figura 4.20. Paleogeografía de la región peri-Tethys en el límite K-T y localización de la sección de Stevns Klint (modificado de Stampfli et al., 2001). La línea negra discontinua aproxima la línea de costa actual.

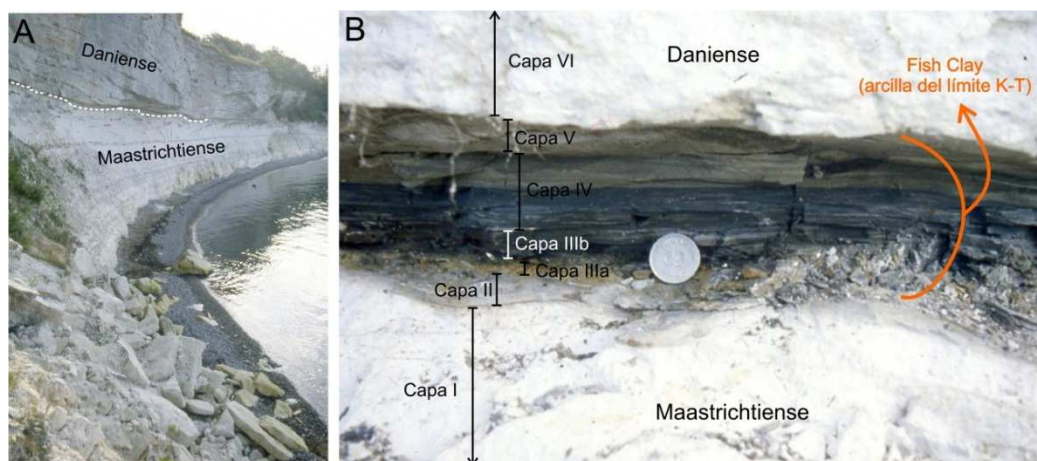


Figura 4.21. Fotografías de campo de la sección de Stevns Klint. A) Vista general de los materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. B) Detalle de la arcilla del límite K-T, denominada localmente fish clay; aparecen las cinco subunidades (II, IIIa, IIIb, IV, V) en que Elliott et al. (1989) dividen la fish clay. (Fotografías tomadas y publicadas por Jan Smit, obtenidas y modificadas para este trabajo de <http://www.geo.vu.nl/~smit/>).

En primer lugar se tiene la capa II, de ~1-2 cm de espesor, formada por margas ligeramente más grises que las cretas Maastrichtienses. Según Smit (1999) esta capa II corresponde a la parte superior de los sedimentos maastrichtienses, alterados por un evento de disolución parcial de los carbonatos causado por lixiviación de ácido sulfúrico producido a partir de los nódulos de pirita de la capa inmediatamente superior, en concordancia con lo que se observa en otras secciones. A continuación se encuentra la capa IIIA, de ~0.5-1 cm de espesor, formada por arcillas (esmectitas) muy ricas en concreciones de pirita y en óxidos de hierro que le dan un color rojizo-anaranjado. Según Christensen et al. (1973), estos óxidos de hierro proceden de la oxidación o meteorización de las concreciones de pirita. Por encima se sitúa la capa IIIB, normalmente de 2-3 cm de espesor, formada por arcillas (esmectitas) muy oscuras ricas en carbono orgánico, sin laminación aparente. Encima se encuentra la capa IV, de 4-5 cm, formada por arcillas gris oscuro a gris claro finamente laminadas y sin ninguna evidencia de bioturbación. Por último, la capa V, de hasta 5-7 cm de espesor, está formada por margas gris claro con fragmentos intercalados de caliza blanquecina que van haciéndose más abundantes hasta dar paso a la *Cerithium limestone* del Daniense.

De acuerdo con los resultados de Christensen et al. (1973), el contenido en carbonatos de las cretas Maastrichtienses y Danienses es superior al 98%, mientras que en la marga/arcilla del límite K-T disminuye sensiblemente hasta el 50-55% en las capas IV y V y alcanza un mínimo en torno al 10% en las capas IIIA y IIIB. Estos mismos autores identificaron la presencia de pirita en las capas IIIA, IIIB, IV, V y en la *Cerithium limestone*, informando de que estos granos de pirita aparecían en ocasiones oxidados y recubiertos de limonita. También identificaron siderita (FeCO_3) en las capas II, IIIA, IIIB, IV y V, barita (BaSO_4) en la capa V y en la *Cerithium limestone*, glauconita y hematites en la capa V. Por último, según sus datos de espectroscopía de absorción atómica, el contenido en Fe de la capa IIIA ronda el 10%, en la capa IIIB es del 1-2% y en el resto de materiales desciende hasta el 0.1-0.8%, con lo que se puede asociar la capa IIIA a un incremento de 2 órdenes de magnitud en el contenido en Fe. Algo similar, aunque en el rango de las centenas de ppm, ocurre con otros elementos como el Ni, Cr, Mg, Co, Zn, Li.

Stevns Klint fue una de las secciones originalmente estudiadas por Alvarez et al. (1980), que encontraron un contenido en Ir de 28.6 ppb en una muestra conjunta de las capas IIIA, IIIB y IV (proporción en muestra total). Este contenido es unas 160 veces superior al del resto de las capas. Posteriormente se han publicado numerosos estudios del contenido de iridio en la sección, convirtiéndola en una de las más

estudiadas desde este punto de vista (Ganapathy, 1980; Kyte et al., 1980; Smit y ten Kate, 1982; Varekamp y Thomas, 1982; Kastner et al., 1984; Schmitz, 1988; Hansen et al., 1988; Elliott et al., 1989; Elliott, 1993). Los resultados de estos estudios se han representado sintéticamente en la Figura 4.22; debido a que los distintos muestreos se efectuaron en distintos puntos de la sección, con distintas potencias de las distintas capas, los datos de iridio se han tenido que representar en tres gráficas distintas. En la primera se han reunido sintéticamente los de la mayoría de los autores, trasladándolos a una estratigrafía común; en la segunda se han representado los datos de Kastner et al. (1984), y en la tercera los de Hansen et al. (1988), que además del iridio incluyen otros elementos (ver texto más abajo). Los datos de iridio pueden subdividirse en dos conjuntos. En un primer subconjunto situaríamos los trabajos que han analizado muestras generales de todo el paquete de margas/arcillas del límite K-T, o sólo de alguna de sus subcapas, sin llevar a cabo una caracterización estratigráfica detallada, sin muestrear todas las subcapas o incluso sin identificar con claridad a qué subcapas corresponderían las muestras analizadas. A este subconjunto pertenecerían los trabajos de Alvarez et al. (1980), Ganapathy (1980) y Kyte et al. (1980). El segundo subconjunto lo forman los estudios que han tratado de realizar un estudio estratigráfico detallado con una identificación inequívoca de las subcapas a que corresponden las diferentes muestras, es el caso de Smit y ten Kate (1982), Varekamp y Thomas (1982), Kastner et al. (1984), Schmitz (1988), Hansen et al. (1988), Elliott et al. (1989) y Elliott (1993).

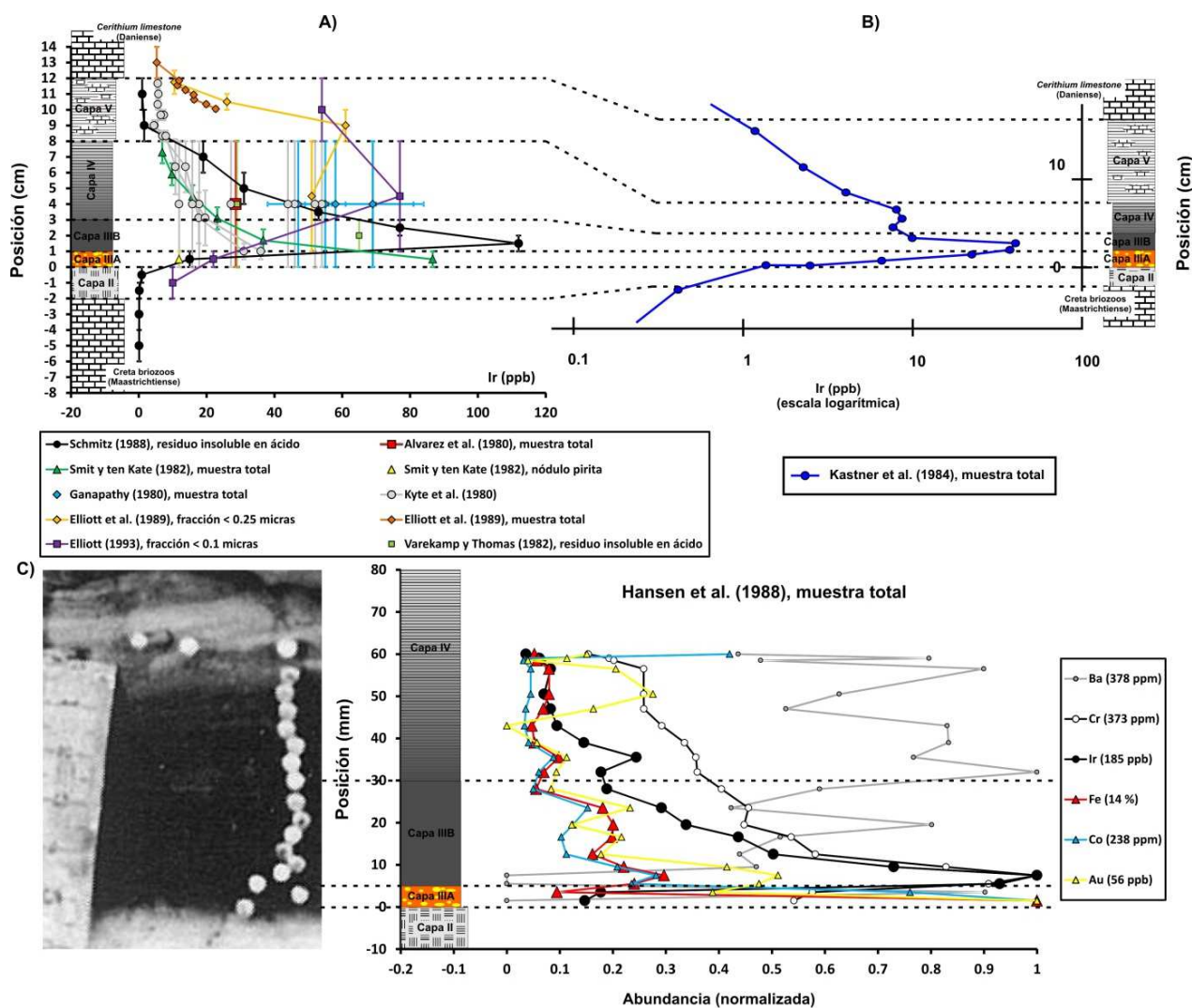


Figura 4.22. A) Síntesis de datos publicados de iridio en Stevns Klint. B) Datos de Kastner et al. (1984). C) Datos de Hansen et al. (1988), junto con una fotografía de las litologías muestreadas y la posición de las muestras (a la izquierda, círculos blancos); estos datos se han representado normalizados por la máxima abundancia de cada elemento (el máximo medido para cada elemento aparece en la leyenda).

Otra diferencia entre estos trabajos reside en la fracción del sedimento analizada, habiéndose centrado algunos en análisis en muestra total, otros en análisis en la fracción no carbonatada (o residuo insoluble en ácido) y aún otros en fracciones de tamaño de grano determinadas. Todos estos trabajos indican que el límite K-T en Stevns Klint está asociado a una anomalía en la abundancia de iridio. Sin embargo, el patrón estratigráfico detallado de esta anomalía de iridio, es decir, la abundancia relativa entre las distintas subcapas de las margas del límite K-T, no es idéntico en los distintos estudios, probablemente en parte por las diferencias en las fracciones analizadas. Los estudios más detallados y cuidadosos realizados en muestra total (Kastner et al., 1984, Schmitz, 1988; Hansen et al., 1988) parecen coincidir en que el primer aumento anómalo en iridio se observa en la capa IIIA, pero que es en la parte basal de la capa IIIB donde se detecta una abundancia mayor. A partir de ahí, la abundancia en iridio va disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar de nuevo valores de fondo en los materiales calcáreos del Daniense. Junto con las de la sección española de Caravaca y la sección de Woodside Creek en Nueva Zelanda, la anomalía de Ir del límite K-T en Stevns Klint es una de las mayores del mundo.

En cuanto al resto de anomalías geoquímicas (Fe, Cr, Ni, etc.), los estudios anteriores confirmaron y refinaron los hallazgos de Christensen et al. (1973). Kastner et al. (1984) determinaron que las capas IIIA, IIIB y IV están formadas casi enteramente por esmectita (más concretamente montmorillonita beidelítica) procedente de la alteración del vidrio original producido durante el impacto del límite K-T. En esta matriz de esmectita, informaron también de la presencia de pirita asociada a algo de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y trazas de barita, indicando que el yeso procedía de la oxidación de la pirita, así como de esférulas silicatadas ricas en aluminio y hierro (microtektitas/microkrystitas alteradas).

Otro trabajo importante es el de Hansen et al. (1988), que además de la abundancia de iridio estudiaron la de muchos otros elementos. Su toma de muestras fue muy cuidadosa, consiguiendo una alta resolución de muestras de unos 3 mm de anchura a lo largo de las capas IIIA, IIIB y la base de la capa IV. Los resultados para varios de estos elementos aparecen en la Figura 4.22 C, donde se han representado las abundancias normalizadas por el valor máximo medido para cada elemento (valor indicado en la leyenda). Estos autores confirmaron que el pico de iridio se encuentra en los primeros milímetros de la capa IIIB. Además, encontraron que la abundancia de iridio está correlacionada estrechamente con la de cromo, pero que ambas se encuentran desacopladas de la abundancia de hierro, cobalto, oro, zinc, arsénico y otros elementos, que a su vez se acoplan entre sí. Éstos muestran su máxima abundancia en la capa IIIA, rica en nódulos de pirita y óxidos de hierro, unos 6 mm por debajo del pico de iridio en el punto donde muestrearon Hansen et al. (1988). Además, tanto el iridio+cromo como el hierro+oro+cobalto+etc. están desacoplados respecto al bario, elemento importante a la hora de estudiar la diagénesis temprana en los sedimentos. Aunque el bario presenta fluctuaciones, parece que las mayores abundancias se encuentran en la mitad superior de la *fish clay*, en concordancia con el hallazgo de barita precisamente en esta zona por Christensen et al. (1973). Este desacople entre el iridio y el cromo, elementos típicamente meteoríticos, respecto del hierro, oro, etc., y también respecto del bario, muy susceptible de sufrir removilización durante la diagénesis temprana, constituye una pieza de información de la máxima importancia para la interpretación del origen de las distintas fases minerales. Según los datos de Hansen et al. (1988), la mayor abundancia de fases meteoríticas se encuentra en los primeros milímetros de la capa IIIB, mientras que la concentración de hierro y otros elementos en la capa IIIA, asociada a los nódulos de pirita, tendría probablemente un origen diagenético. En este sentido, Varekamp y Thomas (1982) analizaron las concreciones de pirita de Stevns Klint, encontrando morfologías framboidales y composiciones indicativas de un origen diagenético en condiciones anóxicas.

Respecto a estudios isotópicos, Luck y Turekian (1983) encontraron un cociente isotópico del osmio ($^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$) en Stevns Klint indicativo de la presencia de material meteorítico. Otros estudios isotópicos fueron realizados también por Shukolyukov y Lugmair (1998), Frei y Frei (2002), Trinquier et al. (2006) y Quitté et al. (2007), todos coincidentes en un origen meteorítico de al menos parte del material del límite K-T en Stevns Klint. Además de todas estas anomalías geoquímicas, Bohor et al. (1987a) encontraron cristales de cuarzo con rasgos de deformación planar (PDFs) en la parte basal de la *fish clay*, confirmando que estos sedimentos corresponden a la lámina de impacto de otras secciones alrededor del globo. Desafortunadamente, Bohor et al. (1987a) no indicaron en su trabajo la capa precisa de la que procedían las muestras por ellos analizadas, afirmando simplemente que se trataba de la parte basal de la arcilla del límite K-T. Por tanto, no es posible saber si los cuarzos con PDFs se concentran en la capa IIIA, la IIIB o en ambas. A juzgar por el contenido en iridio y considerando lo que se observa en otras secciones, cabe suponer que la máxima concentración de cuarzos con PDFs se sitúe en coincidencia con el pico de iridio, es decir en los primeros milímetros de la capa IIIB. Morgan et al. (2006 a) confirmaron la presencia de cuarzos con PDFs en Stevns Klint, aunque estos autores analizaron muestras generales de la *fish clay*, sin distinguir entre las distintas subcapas.

Montanari et al. (1983) analizaron muestras de la *fish clay* de Stevns Klint, probablemente procedentes de la capa IIIB, e indicaron la existencia de numerosas esférulas de pirita, algunas con un recubrimiento de hematites. En función del tamaño y la forma de las esférulas, estos autores las interpretaron como microesférulas de feldespato potásico formadas a partir de material fundido de alta temperatura durante el impacto del límite K-T, posteriormente alteradas diagenéticamente y pseudomorfizadas por pirita, parte de la cual se habría oxidado posteriormente a hematites.

En lo referente a las espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico encontradas en otras secciones, hasta la fecha no se ha encontrado en la literatura ningún estudio sistemático detallado sobre su presencia o ausencia en Stevns Klint. La única información relacionada se ha encontrado en los trabajos de Hansen et al. (1988), Robin et al. (1994) y Morgan et al. (2006a). Hansen et al. (1988) reportaron el hallazgo de cristales de espinelas ricas en cromo (cromitas) en la *fish clay* de Stevns Klint, con una proporción de Cr_2O_3 respecto a Fe_3O_4 de entre el 30 y el 50%. Según los autores, estas cromitas sólo contenían cationes de Fe y Cr y un pequeño porcentaje de Zn, pero hay que notar que efectuaron sus análisis sobre un residuo insoluble en ácido (HCl caliente) posteriormente sometido a separación magnética y después tratado con HF y de nuevo con HCl caliente, con lo que muchos silicatos podrían haber sido también disueltos antes del análisis, arrojando dudas sobre la representatividad del mismo. Estos autores no especifican de qué subcapa de la *fish clay* proceden estas cromitas, aunque, dado que el tratamiento previo a que sometían las muestras exige empezar con gran cantidad de material para poder concentrar las cromitas, es probable que efectuasen su análisis sobre una muestra total de la *fish clay* que mezclase material de las capas IIIA, IIIB y IV. Los autores interpretaron estas espinelas ricas en cromo como de origen puramente terrestre (volcánico). Esto estaría en concordancia con el hecho de que las espinelas meteoríticas halladas en otras secciones del límite K-T tienen, sistemáticamente, bajos contenidos en Cr, lo que las diferencia de las espinelas terrestres (ver el apartado 2.1). Robin et al. (1994) reportaron los resultados de la búsqueda de espinelas en numerosas secciones a lo largo de todo el globo, incluida Stevns Klint. Estos autores indicaron que no habían encontrado ninguna espinela claramente meteorítica en esta sección, mencionando un límite de detección de 0.1 espinela/mg para su método. No obstante, su procedimiento incuye un paso inicial de separación magnética y recuperación del material mayor que $0.4\ \mu\text{m}$, por lo que no serían capaces de detectar espinelas menores o el procedimiento de separación podría no ser completamente efectivo, dependiendo del resto de minerales presentes en las muestras. Estos autores tampoco ofrecieron detalles sobre la posición estratigráfica exacta de las muestras analizadas. Morgan et al. (2006a) informaron de la detección de espinelas ricas en Ni en una

muestra total de las capas IIIA y IIIB de Stevns Klint. Desafortunadamente, estos autores no presentaron datos ni sobre la composición, ni sobre la morfología, ni sobre la abundancia de estas espinelas, más allá de la mención de su detección.

Como se describe en el capítulo de Antecedentes, Morden (1993) realizó experimentos de magnetismo de rocas en muestras globales de la arcilla del límite K-T de la sección de Stevns Klint. El autor efectuó medidas de susceptibilidad, adquisición y desimanación de la IRM y curvas termomagnéticas sobre dos fracciones distintas de la muestra total, una con tamaño de grano inferior a 75 μm (FC-1) y otra con tamaños superiores (FC-2), así como en sendos extractos magnéticos realizados a mano con un imán intenso (ver la Tabla 2.3 que recoge algunos de los resultados obtenidos). Morden (1993) concluyó que el mineral magnético predominante en las muestras analizadas era la magnetita, con una posible contribución de pirrotina, e interpretó que esta magnetita era de grano fino (con tamaños típicos posiblemente inferiores a 0.25 μm), con un estado magnético monodominio. Además, las curvas termomagnéticas del extracto magnético FC-2 mostraron la presencia de micropartículas de hierro, con bajo contenido en níquel, con temperaturas de Curie de 750-770° C. El autor interpretó estas micropartículas como esférulas de Fe-Ni (bajo contenido en Ni) originadas a partir de material meteorítico vaporizado.

Bauluz et al. (2000) examinaron las arcillas de las capas II, IIIA y IIIB de Stevns Klint mediante microscopía electrónica. En las capas IIIA y IIIB, estos autores encontraron núcleos vítreos de composición similar a los vidrios del límite K-T hallados en Haití, con partículas de esmectita creciendo a partir de estos vidrios como producto de alteración. Intercrecidas con la esmectita, los autores hallaron partículas de óxidos de hierro de 10-20 nm de diámetro, de composición parecida a la goethita. En la capa IIIA, además, los autores encontraron que estas nanopartículas de óxidos de hierro presentaban contenidos elevados de Ni (hasta un 10%) y contenidos menores de Zn. Los autores interpretaron estas nanopartículas como relictos alterados (oxidados) de la fracción metálica del meteorito del límite K-T.

Wdowiak et al. (2001) utilizaron espectroscopía Mössbauer para analizar las fases ricas en Fe de una muestra de Stevns Klint. Aunque los autores no hacen una descripción de la sección ni especifican de qué capa procede su muestra, cabe deducir que se trata de una muestra del material rojizo rico en óxidos de hierro de la capa IIIA. Sus análisis indicaron la presencia de abundante goethita nanocristalina (tamaños de grano < 15-25 nm) en estado superparamagnético. Aunque no existen pruebas definitivas, cabe especular con la posibilidad de que estos tres trabajos (Morden, 1993; Bauluz et al., 2000; Wdowiak et al., 2001) hayan detectado con distintas técnicas una misma fase magnética en Stevns Klint: relictos de nanopartículas de Fe-Ni de posible origen meteorítico, algunas menos alteradas (Morden, 1993) y otras más alteradas y oxidadas (Bauluz et al., 2000; Wdowiak et al., 2001).

La sección de Stevns Klint no fue muestreada por el autor de la presente memoria. Para este trabajo sólo se han analizado tres muestras amablemente cedidas por la Dra. Blanca Bauluz Lázaro (Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza). Estas tres muestras proceden de las capas II, IIIA y IIIB del límite K-T en Stevns Klint (Figura 4.21). En este caso no se tiene información sobre las propiedades magnéticas generales durante el Maastrichtense terminal ni el Daniense basal, y los datos obtenidos para las muestras analizadas no pueden ser situados en un contexto estratigráfico más general. Sin embargo, por tratarse de una de las secciones clásicas del límite K-T en la que se han encontrado diversos marcadores de impacto, por disponer de muestras de la capa basal, donde se situarían los materiales propios de la lámina de impacto, y por la importancia que puede tener la sección para distinguir las fases meteoríticas de las fases producidas durante la diagénesis temprana del sedimento, se ha considerado relevante incluir estos resultados.

4.2.7. Woodside Creek

Las secciones neozelandesas analizadas constituyen un conjunto muy completo desde el punto de vista del ambiente sedimentario, pues permiten trazar un corte que va desde ambientes hemipelágicos de la parte media del talud continental (*middle bathyal*), pasando por el talud superior (*upper bathyal*), plataforma más externa (*outer neritic-upper bathyal*), sedimentación nerítica cercana a la costa (*inner-middle neritic*) y sedimentación continental en ambientes pantanosos (Hollis, 2003; ver paleogeografía en la Figura 4.23 y ambientes sedimentarios en la Figura 4.24). A esto hay que añadir que las secciones de la región de Marlborough (Woodside Creek, Flaxbourne River, Mead Stream y Branch Stream), depositadas en la paleobahía de Marlborough, corresponden a una zona de *upwelling* o afloramiento de aguas oceánicas frías y profundas ricas en nutrientes, caracterizándose por un plancton muy rico en radiolarios y diatomeas y por tanto litologías muy ricas en sílice biogénica, con un aporte de terrígenos de origen continental extremadamente bajo (Crampton et al., 2003). En este contexto, Woodside Creek corresponde a un ambiente hemipelágico de talud superior en el borde exterior de una zona de *upwelling*.

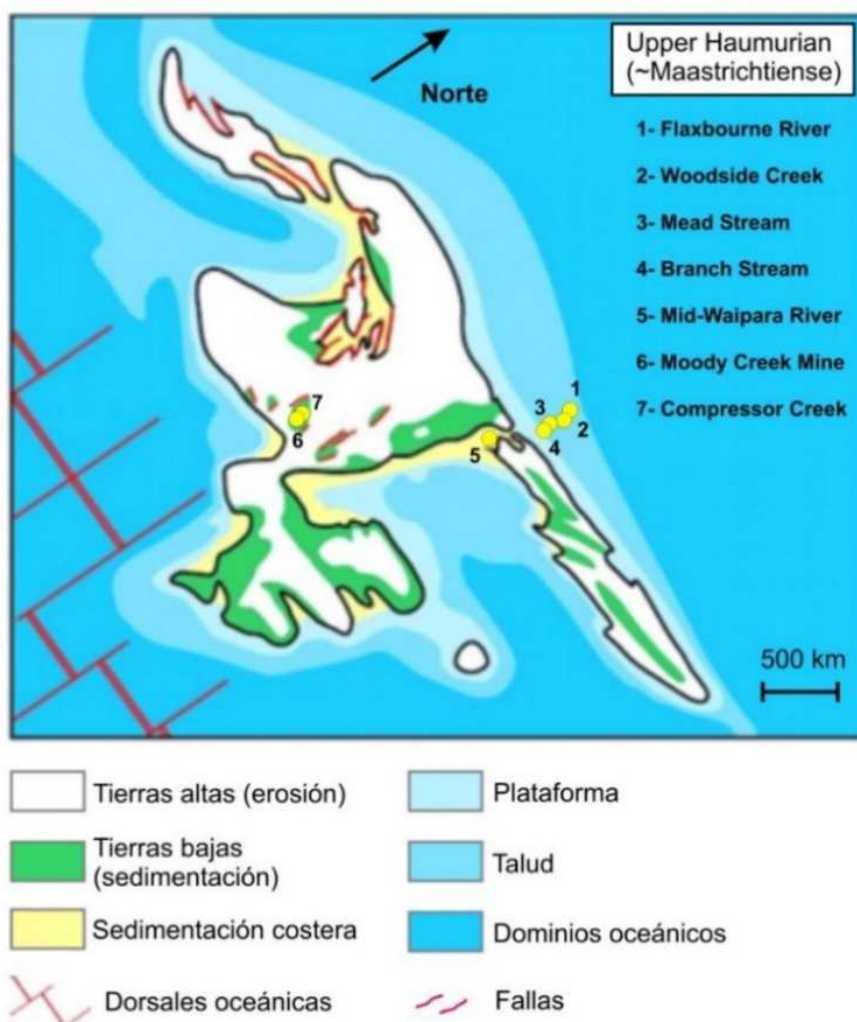


Figura 4.23. Localización paleogeográfica de las secciones estudiadas en Nueva Zelanda (paleogeografía basada en King et al., 1999; localización de las secciones según Crampton et al. 2003, y Hollis, 2003). En el Maastrichtiense terminal y Daniense basal, Nueva Zelanda estaba situada en una latitud de 60-70° S.

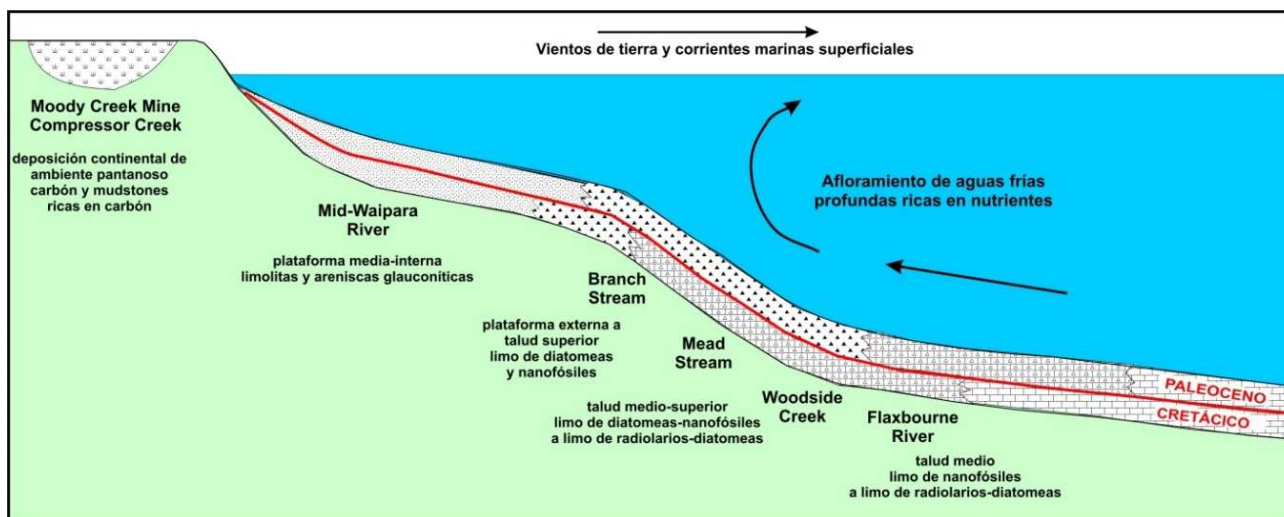


Figura 4.24. Esquema simplificado de la posición a lo largo del margen continental y del ambiente sedimentario de las secciones estudiadas en Nueva Zelanda (modificado de Hollis et al., 2002).

La localización precisa del límite K-T en la sección de Woodside Creek fue descubierta por Strong (1977), quien hizo una primera descripción litológica del corte y un primer análisis micropaleontológico detallado. Como ya indicó este autor, el límite K-T se sitúa en la parte superior de la Formación Mead Hill, perteneciente al Grupo Muzzle, constituida por capas sucesivas de calizas silíceas del *upper-Haumurian* (piso definido regionalmente, equivalente al Maastrichtiense superior de Europa y de la escala bioestratigráfica internacional) y de porcelanitas (o sílex calcáreo) y calizas silíceas del *lower-Teurian* (equivalente al Daniense inferior; a partir de ahora se utilizarán siempre las equivalencias europeas/internacionales), con algunas capas más arcillosas y muy finas intercaladas. El límite K-T viene marcado por una capa arcillosa oscura de 1-3 cm de espesor, formada principalmente por esmectita y correspondiente a la arcilla del límite K-T de otras muchas secciones. En su base el material es claramente rojizo, siendo descrito por Strong (1977) como un horizonte limonítico (ver Figura 4.25).

La sección de Woodside Creek fue una de las tres secciones originalmente estudiadas por Alvarez et al. (1980). Aunque no incluyeron valores detallados, estos autores indicaron la existencia de una anomalía positiva de iridio en la arcilla del límite K-T de Woodside Creek, con concentraciones 20 veces superiores a las típicas de los materiales infra y supra yacentes. Posteriormente, Alvarez et al. (1982) reportaron una concentración máxima de iridio de 28 ppb en la arcilla del límite K-T. Brooks et al. (1984) realizaron un estudio mucho más detallado de la geoquímica de la sección y detectaron concentraciones de iridio de 153 ppb en los 2 mm rojizos inferiores de la arcilla del límite K-T, valores más de 150 veces superiores a los de los materiales maastrichtienses o danienses. En las partes intermedia y superior de la arcilla, las concentraciones de iridio medidas fueron de 49 y 25 ppb, respectivamente. Además, estos autores hallaron anomalías similares en la abundancia de Ni (1018 ppm), Cr (550 ppm), Au (71 ppm), Mo (92 ppm), Zn (806 ppm) y Fe (9.6 %), todas con el mismo patrón que la de iridio. Resultados parecidos e incluso más drásticos obtuvo Schmitz (1988), que encontró una anomalía positiva de iridio con concentraciones de 418 ppb en la parte basal rojiza de la arcilla del límite K-T y concentraciones también elevadas pero inferiores en las partes intermedia-baja (54 ppb), intermedia (24 ppb) y superior (19 ppb) de la arcilla oscura del límite K-T. Este autor encontró también anomalías geoquímicas muy importantes de Ni, Cr, Fe, etc., en consonancia con los resultados de Brooks et al. (1984). Wolbach et al. (1988) analizaron el contenido en iridio, en carbono y otros elementos a lo largo de la sección de Woodside Creek. La anomalía de Ir por ellos detectada fue de 114 ppb (1500 veces los valores de fondo del Maastrichtiense terminal) en los primeros 0.3 cm de la arcilla del límite K-T. El contenido en carbono orgánico mostraba un aumento similar y correlacionado positivamente con el

de Ir, y la cantidad de hollín también, indicando para los autores un aumento drástico en la frecuencia y tamaño de los incendios forestales asociado al impacto del límite K-T. En este sentido interpretaron también sus resultados Heymann et al. (1994; 1996), que encontraron fulerenos de incendio en la arcilla del límite K-T de Woodside Creek.

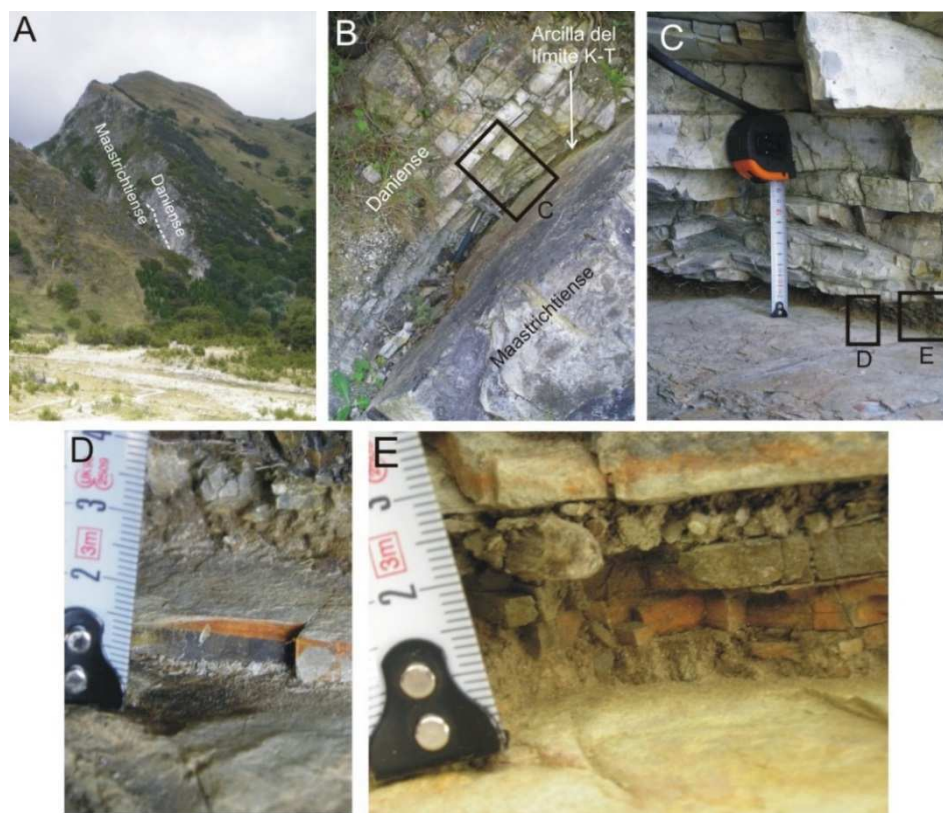


Figura 4.25. Fotografías de campo de la sección de Woodside Creek. A) Panorámica de la localización de la sección. B) Materiales del Maastrichtiense terminal, la arcilla del límite K-T y del Daniense basal, en la orilla sur del arroyo. C) Ampliación de la zona encuadrada en B. D) Zoom sobre los últimos cm del Maastrichtiense; tras descascarillar ligeramente la superficie de la capa inmediatamente inferior a la arcilla del límite, se aprecia una capa rojiza de 2-5 mm de espesor. E) Zoom sobre la arcilla del límite K-T donde se observa una capa de material rojizo; esta capa presenta gran variabilidad lateral y aparece sólo en algunos puntos. La escala de la cinta métrica está en cm.

Además de la anomalía de iridio y otros elementos siderófilos, la parte basal rojiza de la arcilla del límite K-T de Woodside Creek presenta otros marcadores de impacto. Bohor et al. (1987a) y Morgan et al. (2006a) han documentado la presencia de granos de cuarzo con PDFs, aunque en menores cantidades que en las láminas de impacto de otras secciones como Caravaca y Stevns Klint. Así mismo, Bohor et al. (1986) y Morgan et al. (2006a) indicaron la existencia de espinelas ricas en Mg y Ni en la base de la arcilla del límite K-T, aunque no proporcionaron ningún detalle sobre su composición o abundancia. Bohor et al. (1986) informó de que la morfología de estas espinelas variaba entre octaédrica y esquelética. Bauluz et al. (2004) investigaron la arcilla del límite K-T de Woodside Creek mediante microscopía electrónica. Encontraron abundantes fragmentos de vidrio, ricos en Ca (hasta el 25%), de composición muy similar a la de los vidrios de impacto de tonalidades amarillentas encontrados en el límite K-T de Beloc (Haití) y El Mimbral (NE México). Bauluz et al. (2004) interpretaron estos fragmentos como vidrios de impacto procedentes de Chicxulub o de algún otro impacto meteorítico coetáneo. Estos autores encontraron también que la esmectita de la arcilla del límite K-T es un producto de alteración diagenética de los vidrios de impacto y que su composición es de tipo montmorillonita (rica en Ca). A diferencia de lo que habían encontrado en Stevns Klint (Bauluz et al., 2000; ver apartado 4.2.6), en Woodside Creek no detectaron partículas nanométricas de

goethita rica en Ni intercrecidas en la esmectita. Lo que sí detectaron fueron abundantes microesférulas de óxidos de hierro de hasta 20 μm de diámetro, interpretándolas como productos diagenéticos.

Brooks et al. (1985) fueron los primeros en describir detalladamente las microesférulas de Woodside Creek, así como las partes basales más rojizas (más ricas en Fe) de la arcilla del límite K-T. Para ello utilizaron análisis geoquímicos, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Indicaron la presencia de tres tipos diferentes de microesférulas: microesférulas naranja oscuro, microesférulas oxidadas más claras (*rusted*) y microesférulas grandes ($\sim 1 \text{ mm}$, frente a los 0.25-0.4 mm de los otros dos tipos) y oscuras. Los dos primeros tipos, presentes en todo el horizonte de arcilla del límite K-T, presentaban una composición dominada por goethita cristalina con tamaños de cristal mayores que 200 nm, con una fracción importante (8-10%) de goethita microcristalina con tamaños de grano de 10-20 nm. Esta goethita presentaba cantidades apreciables (5%) de aluminio sustituyendo al Fe en la estructura cristalina. El tercer tipo de microesférulas, presente exclusivamente en la parte basal de la arcilla del límite K-T (en los 2 primeros mm), presentaba una composición dominada por la hematites. En esta misma parte basal, la matriz arcillosa rojiza también presentaba cantidades apreciables de goethita cristalina y microcristalina, aunque no de hematites. Brooks et al. (1985), en base a los análisis geoquímicos que indicaban que el contenido en iridio de las microesférulas, aunque alto, era siempre menor que el de la matriz, concluyeron que las microesférulas tenían un origen puramente diagenético. Según su modelo, tras el impacto meteorítico la extinción biológica subsiguiente habría provocado un aporte inusual de materia orgánica muerta al fondo marino, produciendo condiciones anóxicas y reductoras en los sedimentos. En estas condiciones se formarían concreciones de pirita, que posteriormente habrían sido oxidadas a goethita microcristalina. Con el paso del tiempo, gran parte de esta goethita habría ido desarrollando mayores grados de cristalinidad, transformándose finalmente, en el caso del tercer tipo de esférulas, en hematites. Los tres tipos de microesférulas representarían, por tanto, distintas fases de un proceso continuo de oxidación (*weathering*, según los autores) de concreciones diagenéticas de pirita. Las anomalías geoquímicas de estas microesférulas se deberían a la concentración diagenética de distintos elementos químicos siderófilos (por ejemplo Ir) y calcófilos (por ejemplo As), en las fases de sulfuros de hierro, que como es sabido tienen gran capacidad para incorporar estos elementos. Por tanto, aunque parte de estos elementos tuviesen un origen meteorítico (por ejemplo el Ir, el Cr o el Ni), las microesférulas en sí mismas no corresponderían a fases meteoríticas originales. Schmitz (1988) también reportó la presencia de microesférulas de goethita en la parte basal de la arcilla del límite K-T en Woodside Creek, así como un aumento importante en el contenido en carbono orgánico (alcanzando el 1.3%). El mismo autor indicó que la arcilla del límite K-T carecía de huellas de bioturbación, concluyendo que las condiciones sedimentarias se habían vuelto anóxicas y reductoras en el límite K-T. Esta interpretación estaría en consonancia con el modelo desarrollado por Varekamp y Thomas (1982) para explicar las concreciones de pirita de Stevns Klint y Caravaca, y con los resultados de Martínez-Ruiz (1994) y Martínez-Ruiz et al. (1997; 1999) acerca de las concreciones y framboides diagenéticos de pirita, posteriormente oxidados, en las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya.

La micropaleontología detallada de Woodside Creek fue estudiada por Hollis (1993) y Hollis et al. (1995; 2003a). Aunque los primeros estudios detallados de foraminíferos parecían indicar la existencia de un hiato de 150-300 ka justo en el límite K-T (Strong, 1977), tanto la geoquímica como la bioestratigrafía de radiolarios indican que la sección es completa (Hollis, 1993; Hollis et al., 1995), aunque posteriormente Hollis (2003) expresó dudas indicando que la sección era o incompleta o muy condensada (desde el punto de vista bioestratigráfico). Dada la anomalía de iridio detectada en la sección, una de las mayores del mundo, y dados los otros marcadores de impacto encontrados (vidrios de impacto, cuarzos con PDFs y espinelas ricas en Mg y Ni), que sólo se encuentran en la lámina de impacto de otras secciones, lo más probable es que la sección sea completa (desde el punto de vista de la lámina de impacto), aunque esté bastante condensada.

El límite K-T de Woodside Creek viene marcado por una fuerte extinción de los foraminíferos planctónicos, con el consiguiente descenso en el contenido en carbonatos. A diferencia de los foraminíferos y otros organismos con esqueletos calcáreos, los radiolarios y las diatomeas, con esqueletos silíceos, no experimentaron extinciones importantes en el límite K-T en la región de Marlborough, incluyendo Woodside Creek. Al contrario, Hollis et al. (1995; 2003a) han documentado ampliamente un aumento en el número de radiolarios y diatomeas, así como en el cociente de abundancia diatomeas/radiolarios y en el porcentaje de sílice biogénica a través del límite K-T. En el caso del porcentaje de sílice, se pasó del <40% inmediatamente por debajo del límite K-T, al 53% en la arcilla del límite y a una media del 68% en los primeros 12 m del Paleoceno de Woodside Creek, con picos esporádicos de más del 80%. Según estos autores, esto debe interpretarse como un aumento en la productividad de estos organismos (diatomeas y radiolarios, especialmente diatomeas), probablemente causado por un reforzamiento en las condiciones de *upwelling* de la región de Marlborough. Como causa de este reforzamiento, los autores proponen un enfriamiento climático en la región, causado por las consecuencias del impacto meteorítico del límite K-T. Este aumento de la productividad de organismos silíceos se mantuvo durante aproximadamente 1 millón de años tras el límite K-T.

El estudio geoquímico, mineralógico y micropaleontológico más completo de la sección es el de Hollis et al. (2003a, b). Este estudio, centrado en la caracterización de las tendencias y cambios paleoambientales generales, más que en la geoquímica detallada de la arcilla del límite K-T, ha permitido concluir la existencia de varias fases en la recuperación de los ecosistemas marinos de la zona durante el primer millón de años del Paleoceno. Tras el colapso generalizado del plancton calcáreo asociado al impacto meteorítico del límite K-T y responsable de la deposición de la arcilla del límite, se habría producido un débil comienzo de recuperación de los organismos calcáreos durante los primeros 50 ka del Daniense, recuperación que habría sido inmediatamente abortada y habría dado paso a una rápida oscilación en la producción de sílice biogénica. Este periodo de oscilaciones habría durado ~450 ka, lo que en el caso de Woodside Creek incluye los sedimentos hasta 3.8 m por encima del límite K-T. Durante estos 450 ka se identifican 4 episodios sucesivos de incremento en la producción de sílice biogénica, con una periodicidad aproximada de 100 ka, lo que sugiere que estas oscilaciones paleoambientales podrían estar moduladas por las variaciones en la excentricidad de la órbita terrestre, cuyos periodos dominantes son de aproximadamente 100 y 400 ka. Tras estos picos en la productividad del plancton silíceo, se habría producido un descenso paulatino en la misma y una recuperación progresiva de la producción de carbonatos, que alcanzó valores similares a los del Maastrichtiense terminal aproximadamente 1 Ma después del límite K-T. Las tasas de sedimentación compacta estimadas por estos autores para Woodside Creek son de 1.5 cm/ka para el Maastrichtiense terminal, 0.05 cm/ka para los primeros 10 cm del Daniense (incluyendo la arcilla del límite K-T) y 1.5 cm/ka para el resto del Daniense.

Para el presente trabajo se tomaron muestras cubriendo los últimos 150 cm del Maastrichtiense y los primeros 200 cm del Daniense. El muestreo fue irregular, aunque especialmente detallado en torno al límite K-T. Los estratos de la sección son cortados por un arroyo (*Woodside Creek*), de modo que afloran a ambos lados del mismo. El punto de muestreo clásico se sitúa en la orilla norte del arroyo. Debido al muestreo intensivo al que ha sido sometida la sección en ese punto durante décadas, al visitarla se encontró que era extremadamente difícil conseguir muestras buenas de la arcilla del límite K-T: era prácticamente imposible acceder hasta la arcilla, ya que su frente ha sido excavado hasta encontrarse completamente hundido a varios dm de profundidad entre las capas silíceas adyacentes. Por ello, se decidió muestrear el afloramiento de la orilla sur del arroyo.

La apariencia de la arcilla del límite K-T en el punto muestreado era irregular y algo distinta a las descripciones que aparecen en la literatura. Así, aunque los primeros milímetros de la arcilla presentaban trazas irregulares de material rojizo, también se observaron horizontes rojizos hacia la mitad de la arcilla y en las primeras muestras endurecidas del Daniense justo por encima de la arcilla (Figura 4.25 E). Durante la extracción de muestras se descubrió que el último centímetro de las calizas silíceas del Maastrichtiense presentaba tonalidades oscuras en su base y una capa de 0.5 cm rojiza en su parte superior (Figura 4.25 D). Esta capa naranja intenso puede confundirse *a priori* con la lámina de impacto de otras secciones muy bien conservadas como Agost, Caravaca o El Kef, pero cuando se examina en detalle se comprueba que no es masiva, sino que la coloración rojiza o anaranjada es un recubrimiento superficial y parece concentrarse en las zonas de fractura del material, de modo que al ser raspada se descascarilla y por debajo aparecen las calizas silíceas del Maastrichtiense. Además, al ser rociada con ácido nítrico diluido, el material rojizo produce el mismo nivel de burbujeo que las calizas silíceas del Maastrichtiense, lo que indica que el material de esta lámina es rico en calcita. Se considera que lo más probable es que este recubrimiento anaranjado esté constituido por pequeñas cantidades de óxidos de hierro generadas por la meteorización de las arcillas rojizas del límite K-T, que se encuentran inmediatamente por encima, y arrastradas hacia abajo por lixiviación. A esta capa rojiza se la ha denominado aquí “tintura de óxidos”, y así aparece identificada en las figuras donde se recogen los resultados de la sección. Corresponde a la muestra WC-0-0.5 cm, que no debe confundirse con la muestra de la base rojiza de la arcilla del límite K-T, que es la WC+0+1 cm.

Además hay que añadir que según los tamaños de las microesférulas de goethita y hematites descritas por Brooks et al. (1985) (entre 0.25 y 1 mm de diámetro), éstas deberían ser claramente reconocibles incluso a simple vista, y más aún al tratar las muestras en el laboratorio. A pesar de esto, durante el muestreo y el posterior análisis de las muestras no se observó la presencia de dichas microesférulas. Es probable que ello se deba a lo irregular de la arcilla del límite K-T, que posiblemente hace que la preservación de los detalles más finos de la arcilla varíe de un punto a otro, así como al diferente punto de muestreo del presente trabajo en relación al punto muestreado por Brooks et al. (1985), probablemente en la orilla norte del arroyo. Otro factor importante es el deterioro de la arcilla producido por el muestreo intensivo a que se ha sometido. Muy posiblemente el aspecto actual de la sección, al menos de la arcilla del límite K-T y especialmente de su base, es distinto al que tenía al poco de ser descubierta en 1977 y ahora el estado de preservación es, lamentablemente, mucho menos prístino. Hay que señalar que la sección presenta bastante alteración, además, por la acción de la vegetación.

4.2.8. Flaxbourne River

La sección de Flaxbourne River es la de ambiente más profundo de las estudiadas en Nueva Zelanda (*middle bathyal*, talud continental medio, ver Figuras 4.23 y 4.24; Hollis et al., 2003a). Fue descrita por primera vez por Strong et al. (1987), quienes investigaron su bioestratigrafía preliminar (foraminíferos planctónicos y bentónicos) y su geoquímica. La bioestratigrafía permite afirmar que la sección es completa (Strong et al., 1987; Hollis, 2003), pues aparecen representadas todas las biozonas definidas internacionalmente para el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, incluyendo una zona de transición entre el límite K-T y la aparición de los nuevos taxones del Daniense que no suele estar representada en otras secciones. Esto fue confirmado por Strong (2000), que estudió en detalle la bioestratigrafía de la sección. Más recientemente, la litología, geoquímica y bioestratigrafía de microfósiles silíceos (radiolarios, diatomeas) de la sección ha sido detallada por Hollis et al. (2003a, b).

En Flaxbourne River, situada en la parte más profunda de la zona de *upwelling* de la paleo-bahía de Marlborough (Hollis, 2003), el Maastrichtiense terminal está representado por una sucesión de capas

decimétricas de calizas silíceas gris claro, separadas por láminas margosas muy finas. En el techo del Maastrichtiense, justo debajo del límite K-T, aparece una capa de margas blancas de ~1 cm de espesor. Justo encima se encuentra una capa de arcilla gris oscuro, la arcilla del límite K-T, de ~2.5 cm de espesor. La base de esta arcilla presenta trazas tenues de material rojizo. A continuación, ya correspondiendo al Daniense basal, aparece una sucesión de capas alternas de porcelanitas calcáreas ricas en arcilla y de mudstones/lutitas calcáreas y silíceas. Este paquete de capas alternantes se extiende hasta ~40 cm por encima del límite K-T, que se sitúa en la base de la arcilla. A partir de los 40 cm, el Daniense viene representado por una sucesión de capas decimétricas de porcelanitas calcáreas/calizas silíceas. Esta descripción litológica se basa en Hollis et al. (2003a) y en lo observado *in situ* (ver fotografías de campo en la Figura 4.26).

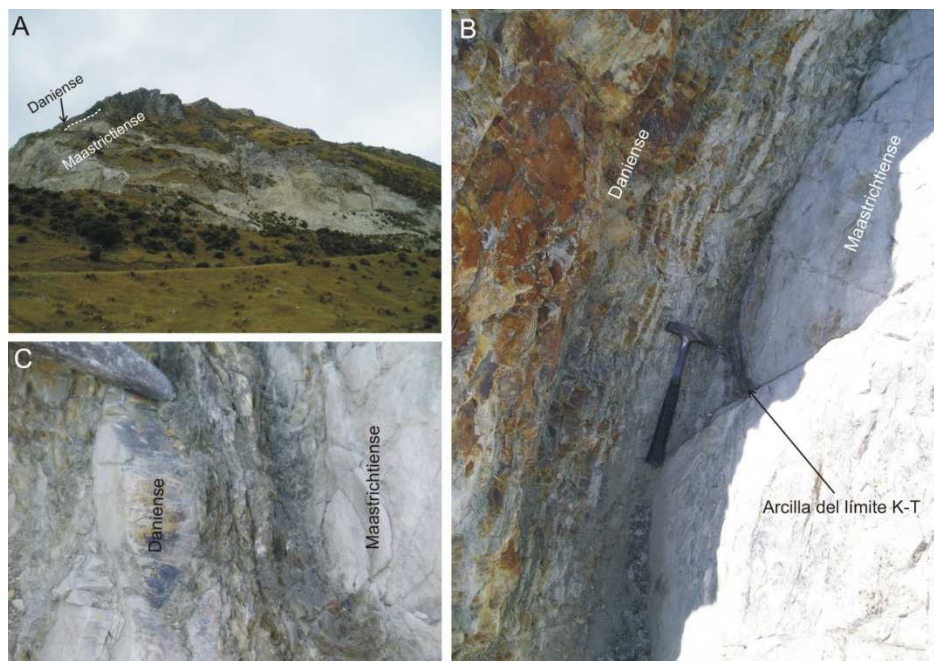


Figura 4.26. Fotografías de campo de la sección de Flaxbourne River. A) Panorámica de la localización de la sección. B) Materiales del Maastrichtiense terminal, la arcilla del límite K-T y del Daniense basal. C) Detalle de la arcilla del límite K-T; obsérvense las trazas de material rojizo en la base de la capa arcillosa.

Strong et al. (1987) encontraron una anomalía positiva de iridio, con valores máximos de 21 ppb (residuo insoluble) en la parte basal de la arcilla del límite K-T, aunque también encontraron valores igualmente elevados en la capa de margas inmediatamente inferior (según ellos, la anomalía tenía un doble pico). Igualmente, detectaron incrementos significativos, aunque menores, en el contenido en Cr, Ni, Fe, As, etc. Estas anomalías fueron confirmadas por Hollis et al. (2003a, b). Anders et al. (1991) y Heymann et al. (1994; 1996) documentaron la presencia de abundantes partículas de hollín y de fullerenos (respectivamente) en la base de la arcilla del límite K-T en Flaxbourne River, al igual que en Woodside Creek y en muchas otras secciones del globo. Estos autores interpretaron sus resultados como indicativos de la existencia de grandes incendios forestales asociados al impacto de Chicxulub.

Bauluz et al. (2004) estudiaron la composición y las texturas microscópicas de la arcilla del límite K-T en Flaxbourne River. Igual que en Woodside Creek, encontraron que la arcilla de Flaxbourne River es una esmectita montmorillonítica rica en Ca formada a partir de vidrios de impacto ricos en Ca. Hallaron restos de estos vidrios en forma de fragmentos con tamaños típicos de 80-90 nm, con una composición muy similar a la de los vidrios de impacto claros encontrados en la capa de eyecta de Beloc (Haití) procedentes del impacto de Chicxulub. Resulta intrigante que Bauluz et al. (2004) indicaron que estos vidrios de impacto se encontraban presentes en dos de las muestras de Flaxbourne River por ellos estudiadas: una muestra

procedente de los primeros mm de la arcilla del límite K-T, lo que parece normal; y también en una muestra situada 3.9 cm por encima del límite, es decir justo por encima de la arcilla, lo que resulta extraño y quizá indicativo o bien de contaminación de sus muestras, o bien de que el material de la arcilla fue retrabajado (lo que parece contradictorio con la afirmación de Strong et al., 1987, de que no hay signos evidentes de bioturbación en el límite K-T de Flaxbourne River). Este dato, junto con el hecho de que la anomalía de iridio (y de otros elementos como el Ni y el Cr) presenta un pico doble con valores elevados no sólo en la base de la arcilla, sino en los materiales inmediatamente por debajo, puede indicar a nuestro juicio que los materiales han sido retrabajados y que probablemente no hay una lámina de impacto bien preservada en Flaxbourne River. A esto hay que añadir que no se ha detectado la presencia de microesférulas en la sección.

Respecto a los cambios biológicos y paleoambientales a través del límite K-T registrados en Flaxbourne River, Strong (2000) y Hollis et al. (1995; 2003a, b) los han delineado con bastante precisión. El Maastrichtiense terminal está caracterizado por faunas ricas en foraminíferos planctónicos y un componente menor, aunque diverso, de foraminíferos bentónicos, y un importante componente de organismos silíceos (radiolarios, diatomeas), con pocos cambios antes de alcanzarse el límite K-T. En la arcilla del límite se registran cambios muy importantes. Además de la extinción de numerosas especies cretácicas, se registra una disminución muy fuerte en el tamaño de los especímenes supervivientes, tanto planctónicos como bentónicos. También se detecta un incremento brusco en la importancia relativa de los radiolarios y diatomeas (ambos silíceos) frente a los foraminíferos (calcáreos), que marca el inicio de un periodo de ~1 Ma de muy alta producción de biosílice y baja producción de carbonatos. Las extinciones más importantes asociadas al límite K-T afectaron a los foraminíferos, mientras que los radiolarios no experimentaron extinciones significativas, aunque sí reorganización ecológica. En el bentos, además de la reducción de tamaño de la mayoría de las especies, se identifican mayoritariamente especies epifaunales y, justo después del límite K-T, algunas especies infaunales indicativas de condiciones ligeramente anaeróbicas y más ricas en materia orgánica. En conjunto, para Strong (2000) los cambios biológicos y litológicos sugieren condiciones disaeróbicas (no anaeoróbicas) justo después del límite K-T. Como se detalló en el apartado dedicado a la descripción de Woodside Creek, Hollis et al. (1995; 2003a, b) han indicado la existencia de varias fases en la recuperación de los ecosistemas marinos tras el límite K-T, con una fase inicial corta en que los foraminíferos planctónicos iniciaron una tímida recuperación seguida de un periodo prolongado de dominio de radiolarios y diatomeas, con picos esporádicos de producción de biosílice (con periodicidades aparentes compatibles con los periodos típicos de la excentricidad de la órbita terrestre), y un retorno a las condiciones previas al límite aproximadamente 1 Ma después de éste. Las evidencias de estos cambios se encuentran también claramente registradas en Flaxbourne River, aunque en esta sección sólo se observan dos de los cuatro picos sucesivos en la producción de biosílice detectados en Woodside Creek: un primer pico en +4+15 cm y un segundo pico en +37+51 cm (tomando como referencia el límite K-T en la base de la arcilla). Tras estos dos picos de menor duración, en Flaxbourne River el intervalo entre 1.2 y 4 m por encima del límite K-T representa la fase de mayor producción de biosílice, seguida por un descenso paulatino y una recuperación de la producción de carbonatos.

Las tasas de sedimentación compacta para Flaxbourne River han sido estimadas por Hollis et al. (2003a) en 1.5 cm/ka para el Maastrichtiense terminal, 0.28 cm/ka para los primeros 2 m del Daniense, incluyendo la arcilla del límite K-T, y 1.5 cm/ka para el resto del Daniense.

4.2.9. Branch Stream

Aparte de la descripción geológica general de Reay (1993), el primer (y único) estudio detallado del límite K-T en la sección de Branch Stream fue realizado por Hollis et al. (2003b, c). En lo que sigue nos

basaremos en la información y resultados proporcionados por estos autores. Como se recoge en las Figuras 4.23 y 4.24, los sedimentos de Branch Stream fueron depositados en la parte más cercana a la costa de la zona de *upwelling* de la paleo-bahía de Marlborough, correspondiendo la sección a un ambiente hemipelágico de plataforma externa-talud superior (*outer neritic-upper bathyal*). En Branch Stream el Maastrichtiense terminal está representado por una sucesión de capas decimétricas de calizas silíceas gris-claro con nódulos de sílex gris-oscuro. El límite K-T viene representado por un intervalo de ~10 cm de sílex calcáreo rico en arcilla y mudstones silíceas (Hollis et al., 2003c). En detalle, al muestrear la sección *in situ* (ver Figura 4.27), este intervalo se puede subdividir en las siguientes capas (en orden estratigráfico de abajo a arriba): una primera capa basal de arcilla oscura de 1 cm de espesor, con trazas evidentes de material rojizo; a continuación, una capa de sílex arcilloso duro de 3 cm de espesor; una capa de sílex arcilloso blando de 2 cm de espesor; una capa de sílex arcilloso duro de 2 cm de espesor, en cuya parte más alta se aprecia un horizonte bien definido coloreado por la presencia de óxidos de hierro (“tintura de óxidos”); y una capa de 2 cm de arcilla oscura. Por encima de este intervalo, el Daniense basal viene representado por una capa de ~11 cm de sílex dolomitizado duro. A continuación, una capa arcillosa de 1 cm seguida por otra capa de sílex dolomitizado duro de 4 cm, tras la que aparece otra capa de arcilla de 1 cm. Después, una capa de sílex dolomitizado que se disgrega muy fácilmente de 4 cm, tras el cual aparecen capas sucesivas de sílex dolomitizado duro en lo que resta de la sección. Esta secuencia, más compleja que la descripción recogida por Hollis et al. (2003c), puede verse gráficamente en las figuras de resultados para Branch Stream (Capítulo 5, apartado 5.4.3). Todas las litologías mencionadas fueron muestreadas *in situ*, poniendo especial cuidado en los 10 cm inferiores del Daniense. Hay que señalar que el intervalo arcilloso del límite K-T presenta un elevado grado de alteración por la vegetación, siendo muy difícil o imposible conseguir muestras libres de materia orgánica reciente (raíces principalmente).

Los resultados bioestratigráficos de Hollis et al. (2003c) indican que la sección es, en principio, probablemente completa, con la identificación tentativa de las biozonas basales del Daniense. No obstante, estos autores apuntan la posibilidad de que exista un hiato en el límite K-T (ver también Hollis, 2003). Estas dudas acerca de la completitud se basan en los resultados geoquímicos obtenidos por los mismos autores, así como en determinados indicios micropaleontológicos. Aunque no analizaron la abundancia de iridio, sí examinaron la concentración de otros elementos siderófilos como el Ni y el Cr. Encontraron picos de abundancia circunscritos a la base del intervalo arcilloso del límite K-T, aunque según ellos estos incrementos son débiles en comparación con otras secciones. Si examinamos sus resultados con detalle, encontramos que los picos detectados fueron de 100 y 68 ppm para el Ni y el Cr, respectivamente (mucho menores que los picos detectados en la base de la arcilla del límite K-T de Woodside Creek, por ejemplo). Valores del mismo orden se encontraron en otras muestras de la sección varios metros por encima del límite K-T. No obstante, si en lugar de a las concentraciones absolutas atendemos a los valores normalizados por la cantidad de aluminio, lo que constituye un modo de normalizar los datos por el contenido en terrígenos, observamos que la base del intervalo arcilloso del límite K-T presenta un pico elevado tanto en Ni/Al como en Cr/Al, con valores bastante superiores a los del resto de muestras de la sección. A falta de datos de iridio, esto conduce a la conclusión de que es posible que la sección sea completa, aunque probablemente no exista una lámina de impacto bien desarrollada o conservada, pero que aun así la base de la arcilla está enriquecida, relativamente, en elementos siderófilos de posible origen meteorítico.

Las tasas de sedimentación compacta estimadas por Hollis et al. (2003c) en base a la bioestratigrafía de la sección son: 1.6 cm/ka para el Maastrichtiense terminal; 0.25 cm/ka para los primeros 100 cm del Daniense (incluyendo el intervalo rico en arcillas del límite K-T); y 3.57 cm/ka para el resto del Daniense. El límite K-T de Branch Stream viene marcado por una fuerte caída del contenido en carbonatos y un aumento en la importancia relativa de terrígenos y de biosílice, aunque en términos absolutos estos dos componentes

del sedimento también disminuyeron sensiblemente, como indica la fuerte caída en las tasas de sedimentación. Además, Hollis et al. (2003b, c) detectaron un incremento en el contenido en carbono orgánico en el límite K-T, que interpretaron como materia orgánica de origen continental, probablemente originada por los incendios o el colapso de los ecosistemas vegetales en tierra. Una caída simultánea en la abundancia de Ba en el intervalo arcillosos del límite K-T fue interpretada como debida al establecimiento de condiciones subóxicas causadas por el aumento en el aporte de materia orgánica.

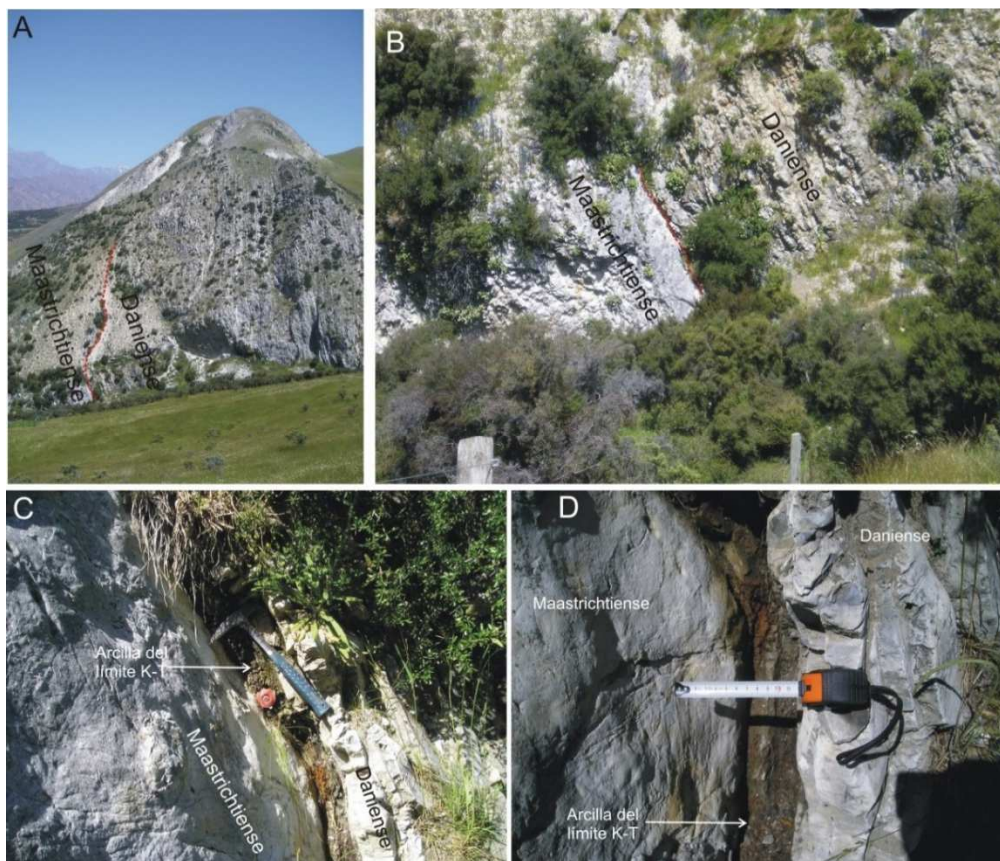


Figura 4.27. Fotografías de campo de la sección de Branch Stream. A) Panorámica de la localización de la sección. B) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. C) Arcilla del límite K-T; obsérvese el marcador rojo colocado por el personal del GNS de Nueva Zelanda para indicar la situación exacta del límite. D) Detalle de la arcilla del límite K-T; en su base se aprecia una capa rojiza.

En cuanto a los cambios micropaleontológicos registrados en la sección, Hollis et al. (2003c) describieron un descenso fuerte en el contenido en microfósiles silíceos en la parte basal del Paleoceno. Junto con el aumento en terrígenos, esto fue interpretado como debido a una caída relativa del nivel del mar, que habría acercado Branch Stream a la costa, favoreciendo un mayor aporte de terrígenos y sacando la sección de la zona de *upwelling*, con la consiguiente caída en la abundancia de plancton silíceo. A partir de ahí, interpretan la micropaleontología como indicativa de un aumento progresivo en el nivel del mar. Según estos autores, el descenso brusco del nivel relativo del mar asociado al límite K-T habría producido un hiato de <100 ka, que sería responsable de que no exista en la sección una arcilla con todos los indicios geoquímicos meteoríticos típicos. Es decir, estos autores proponen que el intervalo arcillosos del límite K-T en Branch Stream no se corresponde con la arcilla del límite K-T de muchas otras secciones, sino que se formó miles de años después debido a una caída en el nivel del mar. En nuestra opinión, esto es difícil de reconciliar con la existencia de todas las biozonas de la base del Daniense y con la información procedente de otras secciones. En general, Hollis et al. (2003c) parecen preferir explicaciones basadas en descensos del nivel del mar seguidos de ascensos progresivos del mismo para explicar las tendencias observadas tanto en la abundancia

de microorganismos silíceos, como en el cociente diatomeas/radiolarios, como el contenido en terrígenos. Esto contrasta con su interpretación de las tendencias observadas en esos mismos parámetros en Woodside Creek y Flaxbourne River (Hollis et al., 2003a), donde no hacen referencia a variaciones del nivel del mar. Según ellos, el no detectar estas variaciones en las secciones más profundas estaría ligado a su localización más alejada de la costa. Tampoco explican el posible motivo de que se hayan producido esas variaciones justo en el límite K-T. Parece que estos autores no han resuelto adecuadamente esta cuestión, probablemente porque existen demasiados factores actuando: por un lado, los cambios medioambientales producidos por el impacto meteorítico finicretácico, que tendrán efectos importantes tanto en la geoquímica y la litología como en la micropaleontología; por otro lado, la localización de las secciones en una zona de *upwelling* que presenta su propia sensibilidad a los cambios climáticos (independientemente de cualquier variación en el nivel del mar); y por otro, el factor mencionado por ellos de variaciones relativas del nivel del mar.

4.2.10. Mead Stream

El límite K-T de Mead Stream fue descrito con un nivel medio de detalle por primera vez por Strong et al. (1995), quienes estudiaron su bioestratigrafía (foraminíferos, radiolarios y dinoflagelados) y describieron su litología. Hollis et al. (1995) integraron la micropaleontología de radiolarios y diatomeas de Mead Stream con la de otras secciones neozelandesas, identificando en todas ellas pruebas de la existencia de un incremento en la producción de biosilíce después del límite K-T. Posteriormente, Hollis et al. (2003b, c) llevaron a cabo un estudio litológico, geoquímico y bioestratigráfico centrado en el límite K-T mucho más completo.

En Mead Stream el Maastrichtiense terminal viene representado por una sucesión de capas decimétricas de calizas silíceas gris-claro con nódulos de sílex gris-oscuro. El límite K-T viene marcado por la aparición de una capa arcillosa oscura de 2 cm de espesor. Justo debajo de esta arcilla, en los últimos 2 cm de las calizas silíceas maastrichtienses, se aprecia una capa más calcárea con huellas de bioturbación, con icnofósiles rellenos de material arcilloso. Por encima de la primera capa arcilla (que llamaremos arcilla del límite K-T) se encuentra una capa de sílex rico en arcilla de ~30 cm de espesor, seguido de una segunda capa de arcilla oscura de 2 cm de espesor y de una segunda capa de sílex arcilloso de 10 cm. Sobre estas unidades se halla un paquete de capas de sílex nodular parcialmente dolomitizado y porcelanitas calcáreas de 2.2 m de potencia, seguido por un paquete de capas métricas de sílex masivo oscuro de 18 m de potencia (ver fotografías de campo en la Figura 4.28). La sección se extiende mucho más arriba hasta el Oligoceno, pero ya fuera del ámbito del presente trabajo. Se tomaron muestras in situ de todas las litologías relevantes del límite K-T desde 1 m por debajo hasta 1 m por encima del mismo. El muestreo fue más detallado en los 15 últimos cm del Maastrichtiense y en los primeros 35 cm del Daniense. Debido a la presencia de vegetación y a la localización del corte en el fondo de una garganta excavada por las aguas de Mead Stream (lo que hace que los materiales del corte queden expuestos a la acción esporádica de las crecidas), las capas arcillosas presentan signos evidentes de alteración, con abundante musgo en superficie y materia orgánica reciente en profundidad (raíces y otros restos vegetales).

En principio, la primera capa de arcilla de las descritas podría asimilarse a la arcilla del límite K-T de otras secciones, pero como veremos a continuación hay dudas sobre esta identificación. En vez de eso, Hollis et al. (2003c) proponen la existencia de un contacto erosivo entre el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, con lo que la sección sería incompleta (ver también Hollis, 2003). Este contacto habría eliminado de la sección los primeros materiales del Daniense, incluida la verdadera arcilla del límite K-T, aunque parte de esta arcilla habría quedado preservada como relleno de los icnofósiles (tubos de gusano) de los últimos 2 cm

del Maastrichtiense. De ser esto así, la primera capa de arcilla del Daniense no sería la verdadera arcilla del límite K-T, sino una capa arcillosa depositada después similar a la segunda capa del Daniense descrita más arriba. Esta conclusión de Hollis et al. (2003c) se basa tanto en la geoquímica como en la micropaleontología. En lo que respecta a la geoquímica, estos autores encontraron concentraciones elevadas de Ni y Cr en la primera capa arcillosa (100 y 78 ppm respectivamente), aunque estos valores son muy inferiores a los encontrados en la base de la arcilla del límite K-T de otras secciones como Woodside Creek (1018 y 550 ppm, respectivamente). Además, también detectaron picos en la concentración de Ni y Cr en los últimos cm del Maastrichtiense (39 y 30 ppm) y en la segunda capa de arcilla del Daniense (55 y 66 ppm). Los autores afirman que al normalizar las abundancias de Ni y Cr por el contenido en aluminio (~por el contenido en terrígenos), los picos asociados a la primera y segunda capas de arcilla desaparecen, manteniéndose sólo los picos de los últimos 2 cm del Maastrichtiense (ver su Fig. 3). Sin embargo, si analizamos con detalle los valores numéricos de todas estas abundancias (tabulados en Hollis et al., 2003b), comprobamos que los valores de Ni/Al y Cr/Al son completamente distintos de los que aparecen en su gráfica, parece que hay un error o bien en la gráfica o bien en los valores tabulados. En los valores tabulados encontramos incongruencias importantes (por ejemplo, al recuperar los valores de concentración de Al a partir del cociente Ni/Al y de la abundancia de Ni encontramos valores muy distintos a los que recuperamos haciendo uso de Cr/Al y Cr), así que, tentativamente, daremos por buenos los resultados gráficos y descartaremos los tabulados. Según los resultados gráficos, por tanto, el único material enriquecido (aunque sólo ligeramente) en Ni y en Cr parecen ser los últimos 2 cm del Maastrichtiense. A esto Hollis et al. (2003c) añaden que el conjunto de microfósiles de estos últimos 2 cm del Maastrichtiense es una mezcla del esperado para el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal. Todo esto les lleva a concluir que la primera capa de arcilla no es la verdadera arcilla del límite K-T (aunque la llamaremos así por simplicidad), sino una arcilla daniense posterior, que el límite K-T vienen marcado por un hiato debido a un contacto erosivo relacionado con una caída del nivel del mar registrada también en Branch Stream (la duración del hiato sería < 100 ka), y que los únicos vestigios de la verdadera arcilla del límite K-T se encuentran en el interior de los icnofósiles de los últimos 2 cm del Maastrichtiense.

En contra de esta interpretación de Hollis et al. (2003c) se pueden exponer varios argumentos. En primer lugar es ciertamente una coincidencia remarcable que el evento erosivo haya eliminado la arcilla del límite K-T pero haya dejado completamente intactos los últimos cm del Maastrichtiense. La única explicación posible para esto sería que el evento erosivo se hubiese producido cuando los sedimentos ya se habían litificado, al menos parcialmente, de modo que la diferencia de dureza y resistencia mecánica de los materiales silíceos del Maastrichtiense terminal les hiciese mucho más resistentes a la erosión que la capa de arcilla inmediatamente por encima. La relativamente corta duración del hiato (necesariamente menor de 100 ka según la bioestratigrafía, y muy probablemente mucho menor, como se verá más abajo) hace que esto sea altamente improbable. Por otro lado, Strong et al. (1995) reportaron el resultado no publicado de un análisis de la abundancia de iridio efectuado por R.R. Brooks en una única muestra de la arcilla del límite K-T de Mead Stream (la primera arcilla de las descritas): obtuvieron 0.82 ppb, un valor muchas veces más alto que la abundancia típica de iridio en rocas de la corteza terrestre pero mucho menor que en otras secciones neozelandesas como Woodside Creek o Flaxbourne River. Esto parece indicar que esta capa de arcilla se encuentra enriquecida en elementos meteoríticos, pero que no se ha conservado o no se ha depositado la lámina de impacto propiamente dicha. Este dato va en contra de la propuesta de Hollis et al. (2003c) de un contacto erosivo importante: si se hubiese producido esa erosión y la verdadera arcilla del límite K-T hubiese sido eliminada de la sección, no debería observarse ningún enriquecimiento en iridio. En otras secciones con una fuerte anomalía de iridio, ésta presenta invariablemente su pico en la lámina de impacto de la base de la arcilla del límite K-T, aunque los valores anómalos se extienden también hacia arriba en los materiales del Daniense, muchas veces hasta varios decímetros más arriba, formando una cola o

shoulder. Esto se ha explicado por difusión química del iridio en el agua intersticial de los sedimentos. No obstante, este mecanismo de difusión no permitiría en ningún caso enriquecer la primera capa de arcilla del Daniense de Mead Stream si esta fuese posterior a un evento erosivo, ya que se habría depositado una vez que los materiales de la base del Daniense enriquecidos en iridio y susceptibles de actuar como fuente del mismo habrían sido erosionados y eliminados de la columna estratigráfica.

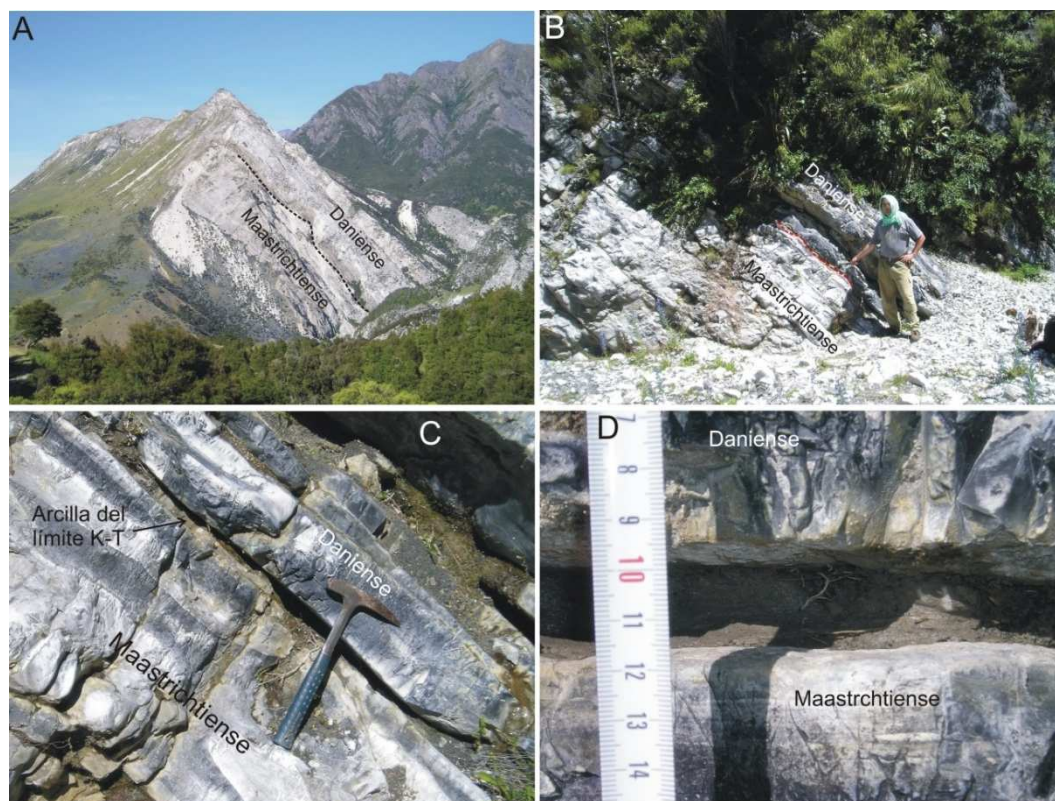


Figura 4.28. Fotografías de campo de la sección de Mead Stream. A) Panorámica de la localización de la sección. B) Materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. C) Ampliación que muestra la arcilla del límite K-T y otra capa arcillosa en el Daniense; obsérvense también los nódulos de sílex negro en las radiolaritas del Maastrichtiense. D) Detalle de la arcilla del límite K-T, una vez limpia de restos superficiales. La escala de la cinta métrica está en cm.

Strong et al. (1995), basándose en la bioestratigrafía, propusieron que a lo largo del Cretácico Mead Stream registró una trasgresión marina paulatina, seguida de un descenso relativo del nivel del mar en el límite K-T, al igual que en Branch Stream. Como hemos visto, esta misma idea fue recogida y desarrollada por Hollis et al. (2003c). La sección correspondería a un ambiente de talud medio-superior (*middle-upper bathyal*), aunque más profundo en el Maastrichtiense terminal y más somero en el Daniense basal. Este descenso del nivel del mar, según estos autores, explica también el incremento en la proporción de foraminíferos bentónicos y un descenso en foraminíferos planctónicos inmediatamente después del límite K-T. No obstante, como ellos mismos reconocen, las extinciones del límite K-T se caracterizan precisamente por haber afectado mucho a los foraminíferos planctónicos y en mucha menor medida a los bentónicos, por lo que no parece necesario recurrir a una caída en el nivel del mar. Los mismos autores reconocen que la bioestratigrafía de radiolarios no indica variaciones en el nivel del mar. Interpretaron la abundancia de microorganismos silíceos, especialmente diatomeas, después del límite K-T como evidencia de un incremento significativo en la producción de biosílice debido a un enfriamiento climático y/o a una intensificación del sistema de *upwelling* de la paleobahía de Marlborough (ver también Hollis et al., 1995, 2003c). Después, durante el Paleoceno, se fueron recuperando progresivamente las condiciones previas al límite K-T, con un retorno de los microfósiles calcáreos. Las tasas de sedimentación compacta estimadas por Hollis et al. (2003c) para Mead Stream son: 1.6 cm/ka para el Maastrichtiense terminal; 0.1 cm/ka para los

primeros 40 cm del Daniense (incluyendo las dos capas arcillosas); y 0.85 cm /ka para el resto del Daniense hasta 4 m por encima del límite K-T.

4.2.11. Mid-Waipara River

La localización precisa del límite K-T en la secuencia de materiales de la sección de Mid-Waipara River fue establecida por Strong (1984) en base a la bioestratigrafía de foraminíferos planctónicos. Este autor efectuó también una primera descripción litológica del límite K-T. Más tarde, Hollis y Strong (2003) realizaron un estudio bioestratigráfico mucho más completo, incluyendo foraminíferos y radiolarios. Sus conclusiones confirmaron y refinaron los resultados de Strong (1984). La sección corresponde a un ambiente nerítico interior-medio y se depositó sobre la plataforma continental en la parte noroeste de la cuenca de Canterbury (ver Figuras 4.23 y 4.24). En base a la bioestratigrafía y a la geoquímica, la sección puede considerarse completa en lo referente al límite K-T, aunque éste está fuertemente bioturbado y meteorizado (ver también Hollis, 2003).

La sección se localiza en el cortado de la orilla sur de la rama media del Río Waipara, en la región de Canterbury al norte de Christchurch. El Maastrichtiense terminal viene representado por varias decenas de metros de areniscas calcáreas grisáceas de la Formación Conway. El límite K-T se sitúa en la base de una capa ferruginosa rojiza a ocre intenso muy fácilmente identificable, de 5-7 cm de espesor y de contactos irregulares y pobremente definidos con los materiales infra y suprayacentes. Por encima, el Daniense basal viene representado por una capa de areniscas glauconíticas ligeramente verdosas y fácilmente disgregables de 4 m de potencia, en cuya mitad superior se distingue una capa de composición similar pero más dura (a +300+310 cm por encima del límite K-T). Estas areniscas glauconíticas constituyen la última capa de la Formación Conway. Por encima aparecen mudstones/limolitas glauconíticas con varias decenas de metros de potencia, ya pertenecientes a la Formación Loburn. La capa ferruginosa del límite K-T presenta signos de bioturbación y alteración por meteorización. Además, el material de los últimos decímetros o incluso del último metro del Maastrichtiense se encuentra claramente contaminado por óxidos de hierro lixiviados desde la capa ferruginosa, que han sido transportados desde arriba a favor de las grietas del material. La distribución de estos óxidos de hierro lixiviados es muy irregular y se va haciendo progresivamente más tenue hacia abajo. La única muestra maastrichtiense de las tomadas que a simple vista podía asegurarse que estaba completamente libre de esta contaminación fue la recogida más abajo en la columna, 2 m por debajo del límite K-T. La Figura 4.29 muestra el aspecto de la sección y las distintas litologías en campo.

Brooks et al. (1986a) estudiaron la geoquímica de la sección, incluyendo el contenido en iridio. Detectaron un pico en la abundancia de iridio de 0.49 ppb en la capa ferruginosa del límite K-T, que ellos caracterizaron como “limonítica”. Este valor era unas 10 veces más elevado que las concentraciones detectadas en el resto de materiales de la sección, indicando contaminación por material meteorítico, aunque es mucho más bajo que en otras secciones como Woodside Creek, probablemente debido al carácter bioturbado y alterado del límite K-T. También detectaron picos moderados de otros elementos siderófilos, como hierro y níquel. En un estudio posterior algo más detallado, Brooks et al. (1986b) confirmaron la presencia de un pico moderado de Ni en la capa ferruginosa, aunque otros elementos como el Cr o el Co no mostraban picos claros. De modo algo sorprendente, demostraron que el Fe tampoco presenta un pico importante, sino que muestra valores elevados (4-5%) y fluctuantes en toda la sección. Esto parece indicar que la coloración rojiza de la capa del límite K-T no se debe a un aumento en el contenido neto de hierro, sino probablemente a que el hierro presente, similar al del resto de materiales, se encuentra mucho más oxidado. Brooks et al. (1986b) sí documentaron un descenso del contenido en carbonatos, que en el

Maastrichtiense terminal fluctúan en torno al 30% y empiezan a descender paulatinamente desde unos 30 cm por debajo del límite K-T, alcanzando después de éste valores estables en torno al 2%.

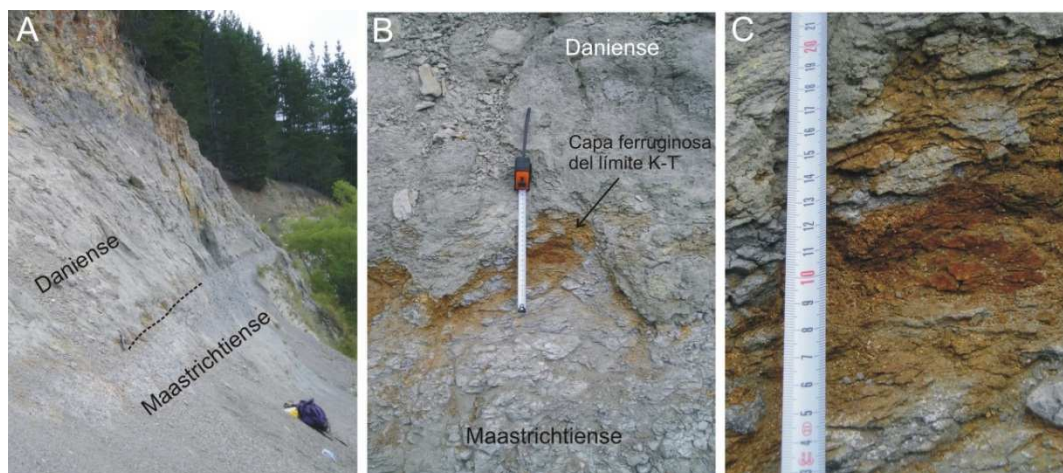


Figura 4.29. Fotografías de campo de la sección de Mid-Waipara River. A) Aspecto de la sección y materiales del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal. B) Capa ferruginosa del límite K-T. C) Detalle de la capa ferruginosa. La escala de la cinta métrica está en cm.

Hollis y Strong (2003), complementando a su estudio bioestratigráfico, volvieron a caracterizar la litología y la geoquímica de la sección. Confirmaron los datos de contenido en carbonatos de Brooks et al. (1986b) e interpretaron la caída paulatina desde 30 cm por debajo del límite K-T como debida a pérdida por lixiviación post-deposiciones, y no debida a una caída real del contenido en carbonatos. Así, éstos habrían caído justo después del límite K-T, como en el resto de secciones, y el lavado por lixiviación posterior habría reducido el contenido en carbonatos de los últimos decímetros del Maastrichtiense. Esto es coherente con el aspecto de la sección, donde la presencia de óxidos de hierro contaminando los últimos decímetros del Maastrichtiense indica que se ha producido lixiviación. Hollis y Strong (2003) detectaron también un pico moderado en Ni y picos menores (similares a otros puntos de la sección) en Cr, Zn y Fe. Concluyeron que las anomalías eran tan bajas y poco claras debido a la fuerte bioturbación y alteración experimentada por la capa del límite K-T. Al igual que en las secciones de Marlborough, en Mid-Waipara River Hollis y Strong (2003) también encontraron evidencias de un aumento en la producción de biosílice después del límite K-T, que no acabó hasta que la producción de carbonatos volvió a niveles parecidos a los del Maastrichtiense terminal, aproximadamente 1-2 Ma después del límite K-T.

Vajda et al. (2001; 2004), Vajda y Raine (2003) y Vajda y McLoughlin (2007) han analizado el registro palinológico de Mid-Waipara River, encontrando que, al igual que en otras secciones neozelandesas (Moody Creek Mine y Compressor Creek), el límite K-T está asociado a un colapso generalizado de los ecosistemas vegetales terrestres del Maastrichtiense. Tras este colapso y empezando en la capa ferruginosa del límite K-T aparece un pico de abundancia de esporas de helechos (*fern spike*), que en el caso de Mid-Waipara River alcanza hasta 15-25 cm por encima del límite K-T. Este pico, documentado en otras partes del mundo (ver el Capítulo 1), se interpreta como debido a la colonización por parte de helechos de un paisaje terrestre devastado por las consecuencias del impacto meteorítico del límite K-T, ya sean incendios forestales masivos o falta de luz solar y lluvia ácida provocadas por la inyección masiva de polvo y aerosoles en la atmósfera. La duración de este pico de helechos es de entre 8 y 20 ka en Mid-Waipara River, según los autores. A continuación y durante alrededor de 1 Ma, el Daniense basal presenta floras dominadas por gimnospermas propias de climas fríos, tras lo cual vuelven a cobrar presencia importante las angiospermas y se restablece una flora de similar diversidad a la del Maastrichtiense terminal, ya propia de climas más templados.

Ferrow et al. (2011a, b) realizaron un estudio detallado de los materiales en torno al límite K-T en Mid-Waipara River, utilizando espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y análisis de abundancia de elementos del grupo del platino y del cociente isotópico $^{187}\text{O}/^{188}\text{O}$, integrando los resultados con la bioestratigrafía y la palinología de la sección. Uno de los objetivos principales de este estudio era la detección y caracterización de los oxi-hidróxidos de hierro nanométricos detectados en otras secciones del límite K-T (Brooks et al., 1985; Wdowiak et al., 2000; Bauluz et al., 2000; Verma et al., 2001; Bhandari et al., 2002). Detectaron un pico en la abundancia de iridio de 0.321 ppb en la capa del límite K-T, comparable al detectado previamente por Brooks et al. (1986a). También detectaron un cociente isotópico del osmio indicativo de la presencia de una fracción apreciable de material meteorítico (condrítico). Así mismo, identificaron la presencia de abundante jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, donde el K puede ser sustituido por otras especies como Na, H_3O , NH_4 , etc.] en dos muestras situadas aproximadamente en la base de la capa ferruginosa del límite K-T. Junto con la glauconita, presente a lo largo de toda la sección, la jarosita fue la única fase rica en hierro identificada por estos autores en Mid-Waipara River.

En el mismo trabajo estos autores analizaron los materiales de otra sección (Compressor Creek), donde identificaron la presencia de goethita nanométrica (superparamagnética) en el límite K-T. Ferrow et al. (2011a, b) interpretaron tanto la jarosita de Mid-Waipara River como la goethita de Compressor Creek como fases diagenéticas secundarias formadas a partir de una fase nanométrica original generada durante el impacto de Chicxulub, en línea con la interpretación de algunos autores previos (Wdowiak et al., 2000; Bauluz et al., 2000; Verma et al., 2001; Bhandari et al., 2002) y en contra de la interpretación de otros autores (Brooks et al., 1985; Villasante-Marcos et al., 2007, 2010) que propusieron un origen puramente diagenético. Esta fase meteorítica original estaría formada, según Ferrow et al. (2011a, b), por nanopartículas de sulfuros de hierro condensadas a partir de la pluma de vapor de impacto enriquecida en la fracción meteorítica. Los autores proponen que el sulfuro de hierro principal formado por este proceso sería la marcasita (FeS_2 , polimorfo de la pirita pero con estructura cristalina ortorrómbica en vez de cúbica), que por debajo de 700 K se transformaría en pirita. Estos autores reconocen que este mismo tipo de nanofases de oxi-hidróxidos de hierro pueden formarse durante la diagénesis de los sedimentos, y que la jarosita es un producto común de alteración de la pirita. Además, no proporcionan ningún dato adicional, ni geoquímico ni textural, sobre el origen de las fases por ellos detectadas, y reconocen que la composición actual de las fases, variable según la sección, es reflejo de los procesos diagenéticos específicos de cada emplazamiento. A pesar de todo esto, afirman que las fases se originaron inicialmente como productos de impacto.

Las muestras de la sección de Mid-Waipara River analizadas en el presente trabajo consisten en dos conjuntos distintos. Por un lado, se muestreó la sección *in situ*, tomando muestras desde 2 m por debajo del límite K-T hasta 4 m por encima, aunque con buena resolución sólo en el último metro del Maastrichtiense y en el primer metro del Daniense. Este conjunto de muestras se denominará “de campo” y se identifica con las siglas “WRC” (Waipara River Campo), a las que se añaden la posición estratigráfica de cada muestra en cm, considerando como origen la base de la capa ferruginosa del límite K-T. Esta capa se muestreó en detalle después de eliminar su parte más superficial, pero además se excavó en el corte hasta aproximadamente 40 cm de profundidad y ahí se tomó una muestra adicional de los 5 primeros cm de la capa. El segundo conjunto de muestras fue cedido al autor por C.J. Hollis (GNS Science, Nueva Zelanda), quien poco antes había extraído un testigo o bloque de los sedimentos de la sección centrado en la capa del límite K-T, a partir del cual se había preparado un corte plano o *slice*. Este testigo fue extraído lejos de la superficie del corte expuesta a la meteorización. El testigo o *slice* tiene una longitud total de 50 cm (ver Figura 4.30) y en él la capa del límite K-T no es rojiza, sino amarillenta, lo que ya indica que el color rojizo a ocre intenso de la capa en el corte expuesto en superficie se debe a los efectos de la meteorización superficial. A partir de él se extrajeron 29 muestras con resolución centimétrica, numeradas del 1 al 29 e identificadas con las siglas “WRS” (Waipara

River Slice), siendo la muestra WRS1 la situada más abajo en el Maastrichtiense terminal y la WRS29 la más arriba en el Daniense basal. La capa ferruginosa del límite K-T empieza aproximadamente en la muestra WRS15 (25.5 cm por encima de la base del testigo) y llega aproximadamente hasta la muestra WRS18 (28.5 cm por encima de la base), aunque los límites no son nítidos y puede interpretarse que empieza un poco más abajo. Estas muestras son las mismas que fueron estudiadas por Ferrow et al. (2011a, b), ya que C.J. Hollis las repartió a partes iguales entre estos autores y el autor del presente trabajo. La jarosita identificada por Ferrow et al. (2011a, b) se sitúa en las muestras WRS12 y WRS13.

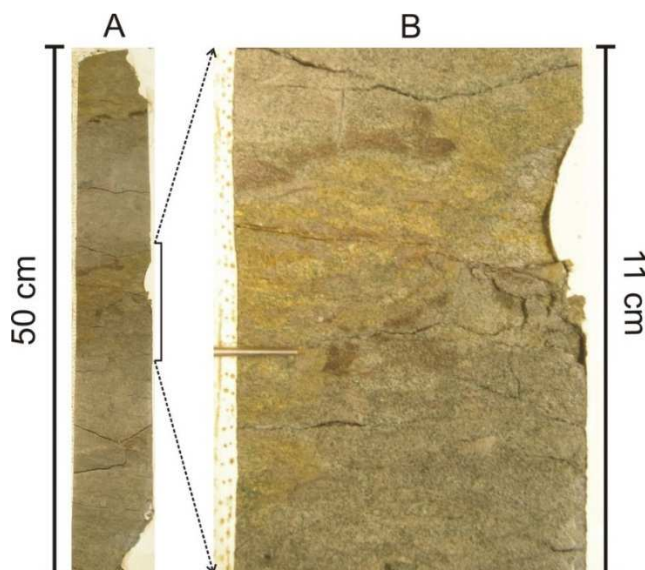


Figura 4.30. Fotografías de laboratorio del testigo extraído por el personal del GNS en la sección de mid-Waipara River. A) Vista del testigo completo, de 50 cm de longitud. La zona amarillenta del centro corresponde a la capa ferruginosa observada en campo. B) Zoom sobre el material ferruginoso que marca el límite K-T. La punta metálica de un pincel está situada, de forma aproximada, en el límite K-T.

4.2.12. Moody Creek Mine

El límite K-T en la sección de Moody Creek Mine fue descrito por primera vez por Vajda et al. (2001), quienes realizaron un estudio palinológico y geoquímico detallado, encontrando una anomalía de iridio asociada al límite de 71 ppb, una de las mayores en todo el mundo registradas en secciones continentales. Moody Creek Mine fue la primera sección continental fuera de Norteamérica donde se identificó con detalle un límite K-T aparentemente completo. Posteriormente, Vajda et al. (2004) y Vajda y McLoughlin (2004; 2007) han refinado y extendido los resultados sobre esta sección.

El límite K-T de Moody Creek Mine se encuentra en la región carbonífera de Greymouth (*Greymouth Coalfield*), en el noroeste de la Isla Sur de Nueva Zelanda. En concreto, la transición se halla dentro de la parte superior del Miembro Rewanui de las *Paparoa Coal Measures* (Nathan, 1978). La sección corresponde a un ambiente de llanura de inundación en una cuenca continental subsidente, con abundante vegetación e incluyendo zonas pantanosas con formación de turba responsables de la deposición de capas de carbón. Estas capas de carbón alternan con capas de mudstones formadas durante inundaciones periódicas de la llanura (ver Figuras 4.23 y 4.24 para la paleogeografía de la sección), en un ambiente fluvial y lacustre sin ninguna influencia marina (Newman, 1985; Nathan et al., 2002). En concreto, el límite K-T, localizado de modo preciso mediante palinología y geoquímica (Vajda y McLoughlin, 2004), se encuentra en la parte superior de una veta muy rica en carbón de aproximadamente 10 cm de espesor, en el lecho erosionado del arroyo Seven Mile (ver Figura 4.31). Cuando el caudal del arroyo es alto, la capa queda completamente

sumergida, por lo que debe ser muestreada durante el verano (austral). El límite K-T (palinológico) se haya 1.5 cm por debajo del techo de esta capa de carbón. Por debajo de ella, el Maastrichtiense terminal viene representado por mudstones. Por encima de la veta de carbón del límite K-T aparece una capa de mudstones de 3 cm, seguida por otra fina veta de mudstones muy rica en carbón de 1 cm, a la que sigue una nueva capa de mudstones que alcanza hasta 30 cm por encima de la veta del límite K-T. El resto del Daniense basal viene representado por mudstones relativamente ricas en carbón. Dado que en campo no es posible determinar a simple vista la posición exacta del límite K-T dentro de la veta de carbón (no hay cambios litológicos ni de coloración apreciables), el origen de coordenadas para la posición estratigráfica de las muestras se situó en la base de la veta de carbón dentro de la que se encuentra el límite K-T.



Figura 4.31. Fotografías de campo de la sección de Moody Creek Mine. A) Localización de la sección y materiales del Daniense basal; los estratos del Maastrichtiense quedan prácticamente por completo por debajo del nivel del agua. B) La punta del martillo descansa exactamente sobre la capa oscura, rica en carbón, en la que se encuentra el límite K-T. C) Detalle de la capa rica en carbón del límite K-T. La escala de la cinta métrica está en cm.

El análisis geoquímico de Vajda et al. (2001) y Vajda y McLoughlin (2004) reveló que en el centímetro inmediatamente por encima del límite K-T palinológico, el contenido en iridio se incrementa considerablemente. Vajda et al. (2001) encontraron un pico de 71 ppb, mientras que Vajda y McLoughlin (2004), en un estudio mucho más fino y en un corte de la sección ligeramente desplazado respecto al estudiado originalmente por Vajda et al. (2001), encontraron una abundancia máxima de iridio de 4.1 ppb, considerablemente menor que la originalmente reportada pero muy superior a las abundancias del resto de materiales de la sección y a las abundancias típicas en materiales de la corteza terrestre. Estos autores detectaron también un incremento ligero en la abundancia de Cr, pero con un pico desacoplado del pico de iridio, situándose el pico de cromo ~0.5 cm por encima del de iridio. No detectaron incrementos en otros elementos como el Ni, el Fe, etc. Además, si se examinan sus resultados con detalle (ver Figura 5.4.6.2 en el Capítulo 5), se observa que el iridio empieza a aumentar 1.5 cm por debajo del límite K-T palinológico, lo que indica probablemente que éste elemento ha sufrido un proceso de difusión o removilización en los sedimentos.

En lo que respecta a la palinología, Vajda et al. (2001; 2004) y Vajda y McLoughlin (2004; 2007) han documentado que el límite K-T de Moody Creek Mine está asociado al colapso brusco generalizado y posterior recuperación de los ecosistemas vegetales terrestres, observándose la siguiente sucesión: la palinología del Maastrichtiense terminal indica una flora variada dominada por gimnospermas, con helechos abundantes y con presencia común de angiospermas; justo en el límite K-T aparece un intervalo de 0.5 cm de espesor donde sólo se detectan esporas e hifas de hongos (*fungus spike*), en coincidencia con el pico en iridio; este pico de hongos viene seguido por un incremento drástico en la proporción de esporas de helechos no arbóreos (*ground ferns*) en los 10 cm por encima del límite K-T; a su vez este pico de helechos (*fern spike*)

es seguido por un periodo de predominio de esporas de helechos arbóreos (*tree ferns*) hasta 30 cm por encima del límite; después, otro intervalo de predominio de helechos no arbóreos hasta 55 cm por encima del límite; por encima, se recupera el predominio por parte de las gimnospermas, y no es hasta ~130 cm por encima del límite que las angiospermas comienzan también a ser abundantes. Los autores interpretan el pico de hongos (que son organismos heterótrofos) como debido a la proliferación de los mismos sobre la materia vegetal muerta producida por el colapso de los ecosistemas, bien sea a causa de incendios forestales masivos provocados por el impacto meteorítico, bien por la falta de luz solar suficiente para desarrollar correctamente las funciones fotosintéticas debida al polvo y los aerosoles inyectados en la atmósfera durante el impacto. Las etapas subsiguientes (helechos no arbóreos → helechos arbóreos → gimnospermas → gimnospermas + angiospermas) indicarían una progresiva recuperación de los ecosistemas a lo largo de un periodo de tiempo muy amplio, apuntando a un enfriamiento climático importante y a inestabilidad paleoambiental durante ~1 Ma después del límite K-T.

La sección se muestreó *in situ* a finales de Enero (verano austral), tomándose muestras desde 30 cm por debajo de la veta de carbón del límite K-T hasta 1 m por encima, aunque sólo se muestreó con alta resolución desde 10 cm por debajo de la veta (justo por encima del nivel que alcanzaba el arroyo Seven Mile en el momento del muestreo) hasta 30 cm por encima. El punto muestreado fue el mismo que estudiaron Vajda y McLoughlin (2004) con resolución milimétrica-centimétrica. La correlación entre ambos muestreos puede realizarse satisfactoriamente a partir de la posición del techo de la veta de carbón del límite K-T, pues en ese punto el cambio litológico es nítido, y dado que ambos tienen una resolución estratigráfica similar.

4.2.13. Compressor Creek

La posición estratigráfica detallada del límite K-T en la sección de Compressor Creek fue descrita por vez primera por Vajda et al. (2003; 2004) en base a la palinología. Estos autores documentaron la misma sucesión palinológica que ya habían detectado en Moody Creek Mine, sección muy cercana a Compressor Creek: el límite K-T viene marcado por la disrupción de la flora diversa del Maastrichtiense terminal y por la aparición de un pico en la abundancia de esporas de helechos, cuya dominación se extiende hasta aproximadamente 1 m por encima del límite K-T en el caso de Compressor Creek. No ha sido hasta hace poco que Ferrow et al. (2011a, b) han publicado un análisis geoquímico y mineralógico detallado del límite K-T en Compressor Creek, complementado con nuevos análisis palinológicos y con el estudio de las fases minerales ricas en hierro mediante espectroscopía Mössbauer. Las muestras de Compressor Creek usadas en el presente trabajo no fueron recogidas *in situ*, sino que fueron cedidas al autor por Embaie Ferrow y Vivi Vajda, de la Universidad de Lund (Suecia). Por tanto, este conjunto de muestras es exactamente el mismo que analizaron Ferrow et al. (2011a, b), con lo que la correlación entre los resultados de magnetismo de rocas y los de estos autores es inmediata.

La sección se encuentra en un pequeño tributario del valle superior del arroyo Seven Mile y su geología es la misma que la de Moody Creek Mine: el límite K-T se sitúa en la parte superior del Miembro Rewanui de las *Paparoa Coal Measures*, pertenecientes a la región carbonífera de Greymouth, consistentes en una alternancia de capas de carbón y mudstones con distintos contenidos en carbón formadas en un ambiente de llanura de inundación de carácter fluvial y lacustre con zonas de turbera (ver Figuras 4.23 y 4.24 para la paleogeografía). La litología de la sección alterna entre mudstones ricos en carbón y algunas vetas de carbón, pero el límite K-T se sitúa dentro de una capa de mudstones carbonáceas. El conjunto de materiales obtenidos consiste en siete muestras, etiquetadas como CCK1 a CCK7 y correspondiendo la numeración al orden estratigráfico (CCK1 es la más antigua y CCK7 la más moderna), tomadas de un intervalo de 8 cm de espesor en el cual se haya el límite K-T. El origen estratigráfico se sitúa en el límite K-T palinológico,

correspondiente a la base de la muestra CCK3. El aspecto de la sección puede verse en la Figura 4.32, donde se aprecia la presencia de abundante vegetación.



Figura 4.32. Fotografía de la sección de Compressor Creek (obtenida de Ferrow et al., 2011a). La escala es de 1 m.

Según Ferrow et al. (2011a, b), la mineralogía de las muestras de Compressor Creek está dominada por la presencia de cuarzo, illita, caolinita y clorita, con algunas trazas de yeso. También indican que los difractogramas de rayos X de las muestras CCK3 y CCK4 presentan picos débiles debidos a la presencia de pirita y goethita. Los análisis de abundancia de iridio indican valores comprendidos entre 0.102 y 0.176 ppb a lo largo de todo el intervalo muestreado (~8 cm), correspondiendo el valor mayor (0.176 ppb) a la muestra CCK3. Estos valores son bajos comparados con otras secciones, incluyendo la cercana de Moody Creek Mine, aunque superiores a los típicos de las rocas de la corteza terrestre. Hay que concluir que estos datos geoquímicos son compatibles con la localización del límite K-T palinológico, pero no permiten especificar una localización precisa de la anomalía geoquímica, no es posible distinguir entre las muestras que comprenden el intervalo de 8 cm muestreado. Los análisis de espectroscopía Mössbauer de estos autores indicaron la presencia de goethita nanocristalina (<15 nm) con comportamiento superparamagnético en las muestras CCK1, CCK2, CCK3 y CCK4, con abundancias ligeramente mayores en CCK3 y CCK4, es decir en la muestra del límite K-T (palinológico) y en la inmediatamente por encima.

Ferrow et al. (2011a, b) interpretaron esta goethita nanocristalina de modo similar a la interpretación que dieron a la jarosita detectada en Mid-Waipara River: según ellos, ambos minerales serían productos de alteración formados a partir de una nanofase de impacto original condensada a partir de la pluma de vapor de impacto enriquecida en la fracción meteorítica. Proponen que esta fase original serían nanopartículas de sulfuros de hierro, especialmente marcasita, que luego se transformaría en pirita, la cual a su vez se transformaría diagenéticamente en las fases detectadas hoy en día (goethita en Compressor Creek, jarosita en Mid-Waipara River). Esta interpretación está en la línea de los trabajos de Wdowiak et al., 2000, Bauluz et al., 2000, Verma et al., 2001 y Bhandari et al., 2002 y es opuesta a la de Brooks et al. (1985) y Villasante-Marcos et al. (2007; 2010), que proponen un origen puramente diagenético para el mismo tipo de fases encontradas en otras secciones. Para explicar el hecho de que la goethita nanométrica se halle también en las muestras situadas por debajo del límite K-T palinológico en Compressor Creek, Ferrow et al. (2011a, b) proponen que han sufrido un proceso de transporte postdeposicional hacia abajo en los sedimentos. La Figura 4.33 recoge los resultados de estos autores en relación a la abundancia de iridio y la partición del hierro en distintos minerales, según su interpretación de los datos de espectroscopía Mössbauer (el Fe^{2+} lo asignaron a la clorita, el Fe^{3+} paramagnético a la illita y el Fe^{3+} superparamagnético a la goethita).

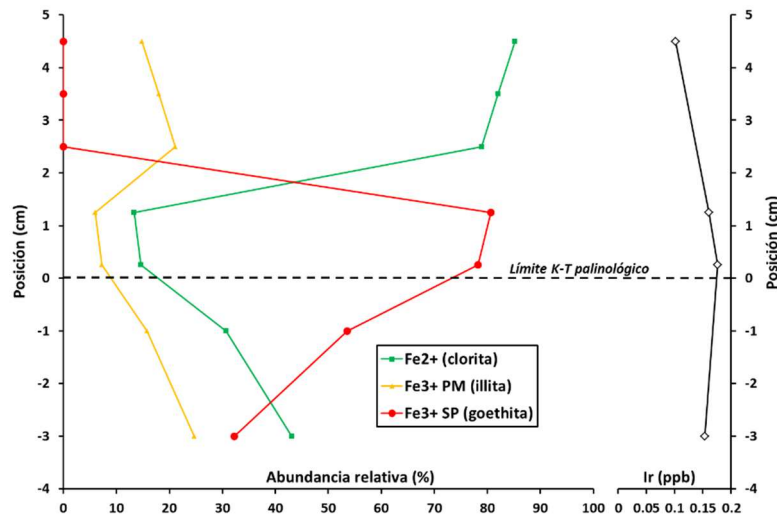


Figura 4.33. Datos de abundancia de iridio (muestra total) y abundancia relativa de las distintas formas de hierro en Compressor Creek (Farrow et al., 2011a, b).

4.2.14. Blake Nose

Los sedimentos oceánicos del límite K-T de Blake Nose fueron recuperados del fondo marino por el *Ocean Drilling Program* (ODP) durante el Leg 171B, llevado a cabo en enero y febrero de 1997 por el buque oceanográfico y de perforación *JOIDES Resolution* (*Joint Oceanographic Institutions for Deep Earth Sampling*), sucesor del famoso *Glomar Challenger*. Esta expedición realizó varias perforaciones en el fondo marino de Blake Plateau y de Blake Nose, en el margen continental de Norteamérica frente a las costas orientales de Florida (ver la localización geográfica y la paleogeografía en las Figuras 4.34 y 4.35, respectivamente). Para este trabajo se han analizado muestras procedentes del *Hole* 1049A, perforado en el borde oriental externo de Blake Nose donde el fondo marino se encuentra a algo menos de 3000 m de profundidad bajo el nivel del mar. En esta perforación, el límite K-T se localizó en el testigo 1049A-17X-2 y la recuperación de materiales fue completa. Una descripción general de los resultados de la expedición y un primer análisis de los materiales puede encontrarse en Norris et al. (1998). Las muestras analizadas fueron cedidas para este estudio por la Dra. Francisca Martínez Ruiz, del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-CSIC). Denominaremos aquí a este conjunto de muestras “Blake Nose” por simplicidad, aunque el límite K-T fue recuperado en otras perforaciones de la misma expedición también en Blake Nose. El testigo analizado (1049A-17X-2) es en el que la capa del límite K-T presentaba la mayor potencia.

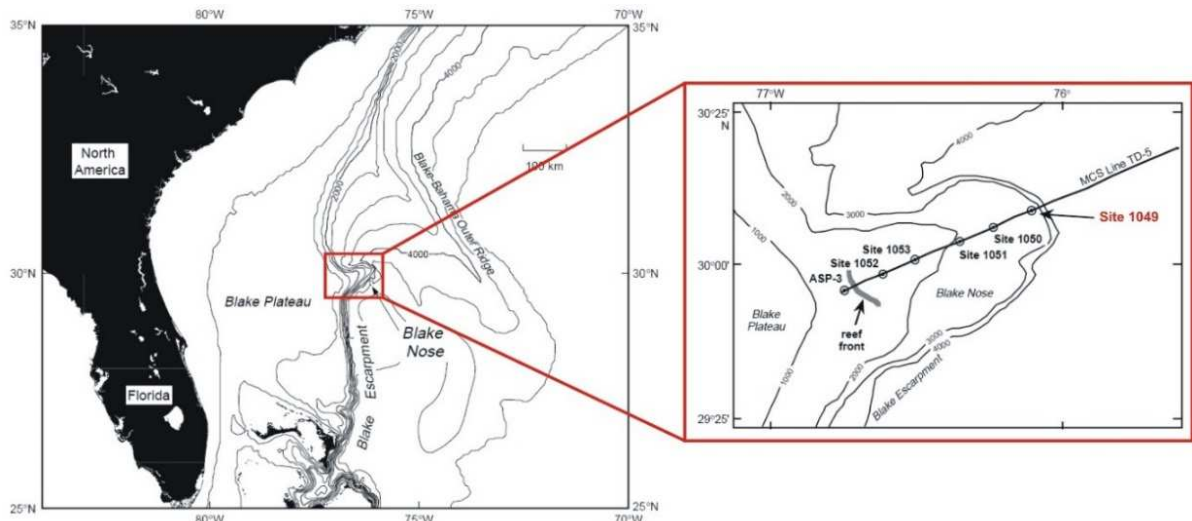


Figura 4.34. Localización geográfica de Blake Nose (izquierda) y detalle la localización de las distintas perforaciones realizadas durante el Leg 171B del ODP (derecha) (ver Norris et al., 1998).

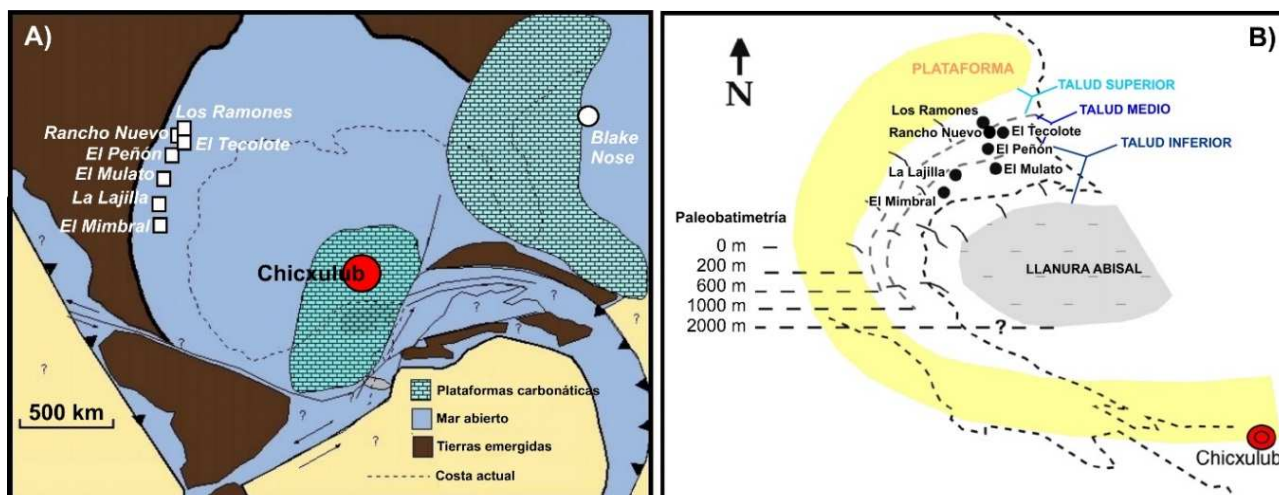


Figura 4.35. A) Localización paleogeográfica general de las secciones estudiadas en Norteamérica (modificado de Smit, 1999). B) Ambiente de deposición y paleobatimetría de las secciones estudiadas en el NE de México (modificado de Alegret et al., 2001a).

En Blake Nose el Maastrichtiense terminal viene representado por limo calcáreo de nanofósiles y foraminíferos (*foraminiferal-nanofossil ooze*) con evidencias de haber sufrido deslizamiento a favor de pendiente (*slumping*). El límite K-T viene marcado por una capa arcillosa de 17 cm de espesor rica en esférulas verdosas, con cierta gradación de tamaño que disminuye hacia el techo. Estas esférulas, con tamaños típicos entre 100 micras y 1 mm (tamaños máximos de hasta 3 mm) y formas entre esféricas y ovaladas, están formadas principalmente por esmectita y proceden de la alteración diagenética de esférulas de vidrio de impacto generadas en Chicxulub a partir de distintos materiales precursores ricos en calcio o en silicatos (Martínez-Ruiz et al., 2001a; 2002). En la capa de esférulas también se encuentran cuarzos con PDFs (Norris et al., 1999), además de algunos fragmentos líticos, foraminíferos cretácicos y fragmentos de material cretácico, lo que indica que la capa de esférulas ha experimentado cierto grado de retrabajamiento y transporte pendiente abajo (Klaus et al., 2000). Justo encima de la capa de esférulas yace una capa limonítica anaranjada-amarillenta de ~3 mm de espesor. Por encima, el Daniense basal está representado por un limo de nanofósiles calcáreos más rico en arcilla que las litologías del Maastrichtiense terminal.

En un principio la fina capa limonítica situada sobre las esférulas fue considerada como equivalente a la lámina de impacto de otras secciones (Norris et al., 1998), pero más tarde Martínez-Ruiz et al. (2001b) demostraron que la composición geoquímica de esta capa limonítica es similar a la de la capa de esférulas, excepto por su enriquecimiento en hierro, y que el pico en abundancia de iridio no se encuentra en esta capa, sino en los últimos cm de la capa de esférulas y en los primeros cm de material calcáreo del Daniense basal por encima de ella. Además, la geoquímica reveló picos desacoplados de distintos elementos (Mn, Fe, Ba, U, etc.), indicando una fuerte removilización de los mismos durante la diagénesis. Esto llevó a Martínez-Ruiz et al. (2001b) a concluir que la capa limonítica no era la lámina de impacto, sino que debía su existencia a una removilización y precipitación diagenética del hierro. Esto puede apreciarse en la Figura 4.36, donde aparece una fotografía del testigo y una gráfica con la abundancia de iridio, y en la Figura 4.37, que recoge un resumen de los datos geoquímicos detallados obtenidos por Martínez-Ruiz et al. (2001b) en Blake Nose.

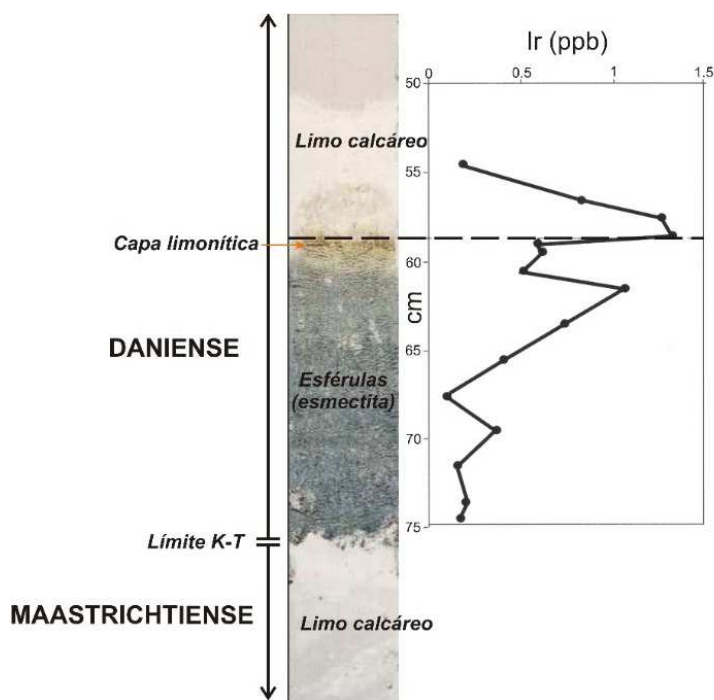


Figura 4.36. Fotografía del límite K-T en el testigo 1049A 17X-2 del Ocean Drilling Program (Norris et al., 1998; http://odplegacy.org/PDF/Outreach/Brochures/Greatest_Hits/Events/Norris.pdf) junto con los datos de abundancia de iridio (Martínez-Ruiz et al., 2001b), a la misma escala y en correlación.

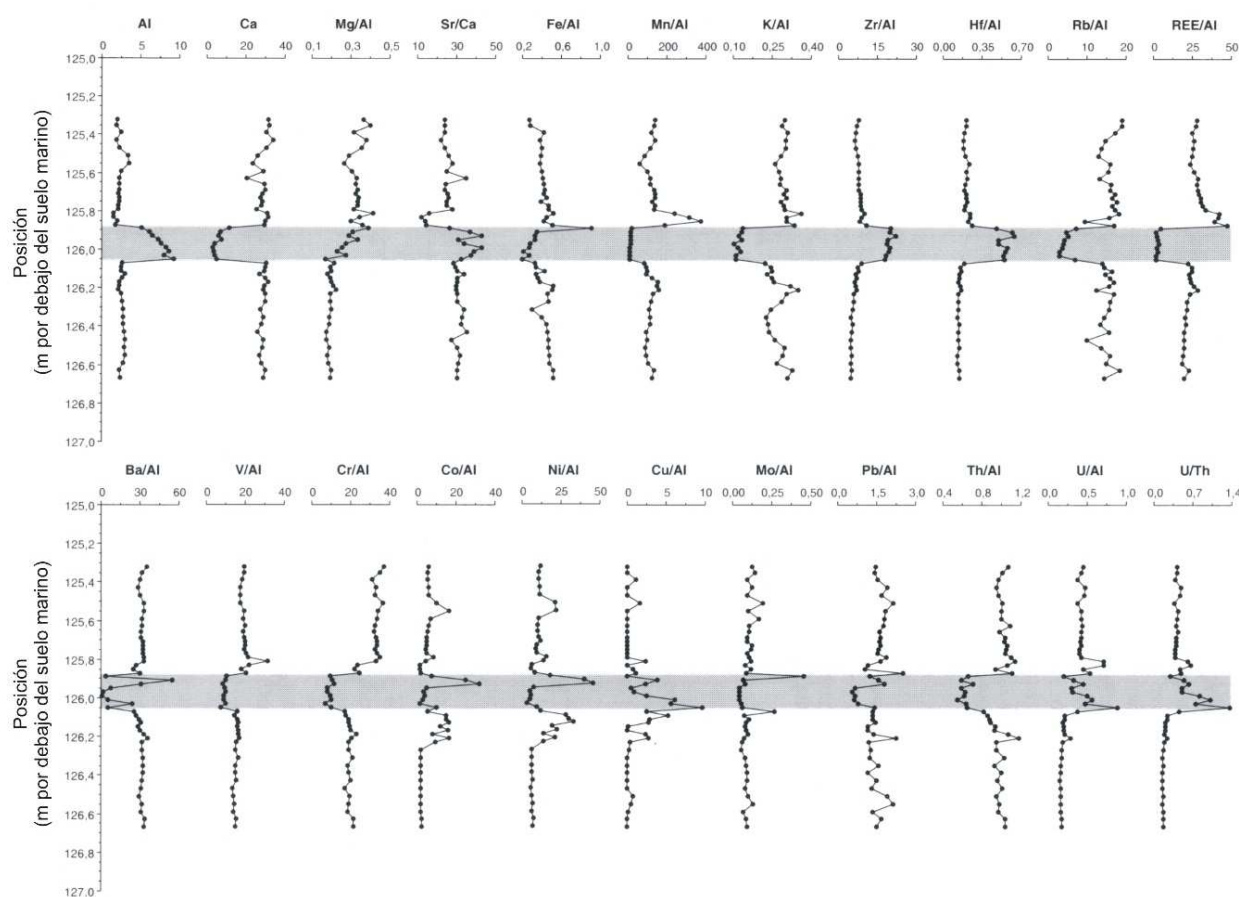


Figura 4.37. Datos de geoquímica de Martínez-Ruiz et al. (2001b; 2002). La banda gris marca el intervalo de arcilla del límite. Los valores de Al y Ca están en %, el resto de valores están normalizados por las abundancias de Al o de Ca, excepto el último perfil que corresponde al cociente U/Th.

Smit et al. (1997), Norris et al. (1999) y Martínez-Ruiz et al. (2001a, b; 2002) han demostrado que la secuencia de materiales que define el límite K-T de Blake Nose es la típica de la zona cercana al cráter de Chicxulub: la capa de esférulas corresponde a los eyecta procedentes del material terrestre excavado y movilizado por el impacto (*target material*), depositados en las secciones proximales en forma de recubrimiento continuo de eyecta (*continuous ejecta blanket*) y en las secciones intermedias en forma de recubrimiento inhomogéneo; los últimos cm de la capa de esférulas y los primeros cm de limos calcáreos ricos en arcilla del Daniense basal, enriquecidos en iridio, representan el material fino de la pluma de impacto, muy rico en la fracción meteorítica, inyectado en la estratosfera y depositado en la lámina de impacto de todo el globo durante un periodo más largo (Smit, 1999). El análisis bioestratigráfico de foraminíferos planctónicos de Norris et al. (1999) y Huber et al. (2002) indica que la capa de esférulas corresponde inequívocamente al límite K-T y que la extinción de los foraminíferos planctónicos fue brusca. Como se ha mencionado, los sedimentos del Maastrichtiense terminal de Blake Nose presentan evidencias de deformación y deslizamiento pendiente abajo. Esto ha sido interpretado como debido a la desestabilización sísmica de los sedimentos de los taludes continentales de Norteamérica inmediatamente después del impacto en Chicxulub, que habría causado la generación masiva de deslizamientos y corrientes de turbidez en los márgenes continentales (Bralower et al., 1998; Smit et al., 1999; Klaus et al., 2000; Norris et al., 2001; Busby et al., 2002; Norris y Firth, 2002; Huber et al., 2002; Denne et al., 2013; Paull et al., 2014). Otros autores, sin embargo, han concluido que parte de los deslizamientos que afectan a los materiales maastrichtienses de Blake Nose son deslizamientos de ladera normales ocurridos tiempo antes del límite K-T (MacLeod et al., 2003). La llegada de los eyecta terrestres habría ocurrido inmediatamente después, cuando los taludes aún no se hubiesen estabilizado, por lo que la propia capa de esférulas presenta evidencias de retrabajamiento y deslizamiento. Por encima, los materiales depositados serían cada vez más finos, indicando una disminución de la energía involucrada en la sedimentación y una estabilización progresiva de los márgenes continentales. Estos materiales terrestres finos se habrían mezclado con los eyecta finos procedentes de la pluma de impacto.

Alegret y Thomas (2004; 2005) han estudiado los foraminíferos bentónicos de Blake Nose (aunque en el *Hole* 1049C). Sus resultados confirman una batimetría correspondiente al talud continental inferior (1500-1600 m, *lower bathyal*). Los foraminíferos bentónicos, a diferencia de los planctónicos, no sufrieron extinciones severas en el límite K-T (sólo desaparecen alrededor de un 7% de las especies), pero sí una importante reorganización: mientras que las faunas del Maastrichtiense terminal son diversas y ricas en especies infaunales, lo que indica condiciones estables y eutróficas, el límite K-T marca un cambio a condiciones oligotróficas (poco aporte de materia orgánica al fondo marino) y disminuye mucho la diversidad, pasando a dominar las especies epifaunales. Las condiciones retornaron a la normalidad gradualmente a lo largo del Daniense. Los resultados de estas autoras confirman que la capa de esférulas del límite K-T de Blake Nose fue retrabajada y redepositada por deslizamientos de talud desde zonas menos profundas.

4.2.15. El Mimbral

En El Mimbral (estado de Tamaulipas, NE de México), así como en el resto de las secciones mexicanas estudiadas, el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal están constituidos por una sucesión de margas y calizas de las Formaciones Méndez y Velasco, respectivamente, depositadas a profundidades de al menos 1000 m y correspondiendo por tanto a un ambiente hemipelágico de talud medio-inferior (*middle-lower bathyal*, según la batimetría deducida de los foraminíferos bentónicos por Alegret et al., 2001a) en lo que entonces era el margen continental oriental de México (ver la paleogeografía de la sección en la Figura 4.35).

Entre ambas formaciones de margas, el límite K-T viene marcado por un paquete siliciclástico de hasta 3 m de espesor, depositado sobre las margas de la Formación Méndez en forma de relleno de canal. Este paquete es más potente en el centro del canal y va estrechándose hacia sus bordes, pudiendo además subdividirse en dos partes (ver el esquema y las fotografías de la Figura 4.38). La parte basal (unidad I) está formada por una capa esferulítica de grano grueso y con cierto nivel de gradación, de hasta 1 m de espesor, compuesta de esférulas alteradas diagenéticamente a calcita o a clorita-esmectita, aunque en algunas se han detectado núcleos relictos del vidrio de impacto que las componía originalmente (Smit et al., 1992a) y cuyas composiciones derivan de los materiales terrestres excavados por el impacto de Chicxulub (*target material*).

La segunda parte del paquete siliciclástico, por encima de la capa de esférulas, está formada por varias capas de areniscas que han sido subdivididas de diferentes modos por distintos autores en función del tamaño de grano y las estructuras sedimentarias observadas. Smit et al. (1992a; 1996) la subdividieron a su vez en dos partes diferenciadas: una parte inferior (unidad II) formada por capas de calcarenita masivas con estratificación paralela (descritas por Bohor, 1996, como areniscas cuarzosas cementadas por calcita); y una parte superior (unidad III), de unos 20 cm de espesor, formada por varias capas de arenisca calcárea fina con *ripples*, intercaladas con limolitas y mudstones con laminación muy fina. Bohor (1996) realizó una subdivisión diferente, identificando la sucesión de capas de arenisca con una secuencia turbidítica de Bouma (capas T_a - T_e ; Bouma, 1962).

Sobre el paquete siliciclástico y dando paso gradualmente a las margas hemipelágicas de la Formación Velasco se encuentra un intervalo rico en arcilla de unos 4 cm de espesor. Hacia los extremos del depósito de canal, en la parte baja de este intervalo arcilloso se observa una capa de ~1 cm de espesor de tonos rojizos. Esta capa ha sido descrita por varios autores: Keller et al. (1994a) denominaron al intervalo arcilloso como “arcilla del límite K-T” y situaron el límite justo en la capa rojiza; Smit et al. (1996) incluyeron este intervalo arcilloso en la parte más alta de su unidad III y describieron la capa rojiza como una capa de arenisca fina cementada por goethita de tipo *flaser*, no correspondiendo por tanto a la lámina de impacto de otras secciones; Bohor (1996) interpretó este intervalo arcilloso como el depósito fino de baja energía correspondiente a la capa T_e de la secuencia turbidítica de Bouma.

Diversos autores han analizado la abundancia de iridio en los materiales de El Mimbral. Stinnesbeck et al. (1993) reportaron un pico de abundancia de 0.8 ppb situado en el intervalo arcilloso del techo de las areniscas. Smit et al. (1996) encontraron enriquecimientos apreciables en las capas finas de limo con *ripples* de su unidad III, aunque hallaron un máximo de 0.9 ppb en la capa rojiza rica en goethita de la parte baja del intervalo arcilloso (ver Figura 4.38A). López-Oliva y Keller (1996) y Keller et al. (1997) analizaron la abundancia de iridio en las litologías superiores del paquete siliciclástico del margen occidental del canal, encontrando abundancias de 0.2 ppb en las areniscas más superiores, entre 0.3 y 0.5 ppb en el intervalo arcilloso situado sobre ellas y un máximo de 0.8 ppb en la parte más baja de las margas de la Formación Velasco. Rocchia et al. (1996a) estudiaron tanto la abundancia de iridio como de las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni. Indicaron enriquecimientos de ambos en las capas más finas con *ripples* de la unidad III, con un máximo de 0.5 ppb de iridio en la parte más alta de esta unidad y un máximo de ~300 espinelas/g unos centímetros por debajo del pico de iridio. Bohor (1996) buscó espinelas ricas en Mg y Ni en el intervalo arcilloso de El Mimbral, pero no encontró ninguna, por lo que parece que se encuentran confinadas principalmente en los materiales situados por debajo de este intervalo. En cuanto a otros marcadores de impacto, Smit et al. (1992a) encontraron cuarzos con PDFs en la capa de esférulas. Tanto la composición de los relictos de vidrio encontrados en la capa de esférulas (Smit et al., 1992a; Bohor, 1996) como sus edades radiométricas (Swisher et al., 1992) indican su procedencia a partir del material terrestre excavado por el impacto de Chicxulub. Hough et al. (1997) detectaron la presencia de diamantes de impacto en las capas superiores de limolitas y

mudstones de la unidad III de El Mimbral, así como en la capa de esférulas de otra sección del NE de México parecida a El Mimbral (El Peñón), lo que según ellos refuerza la conexión de estos materiales con el impacto de Chicxulub.

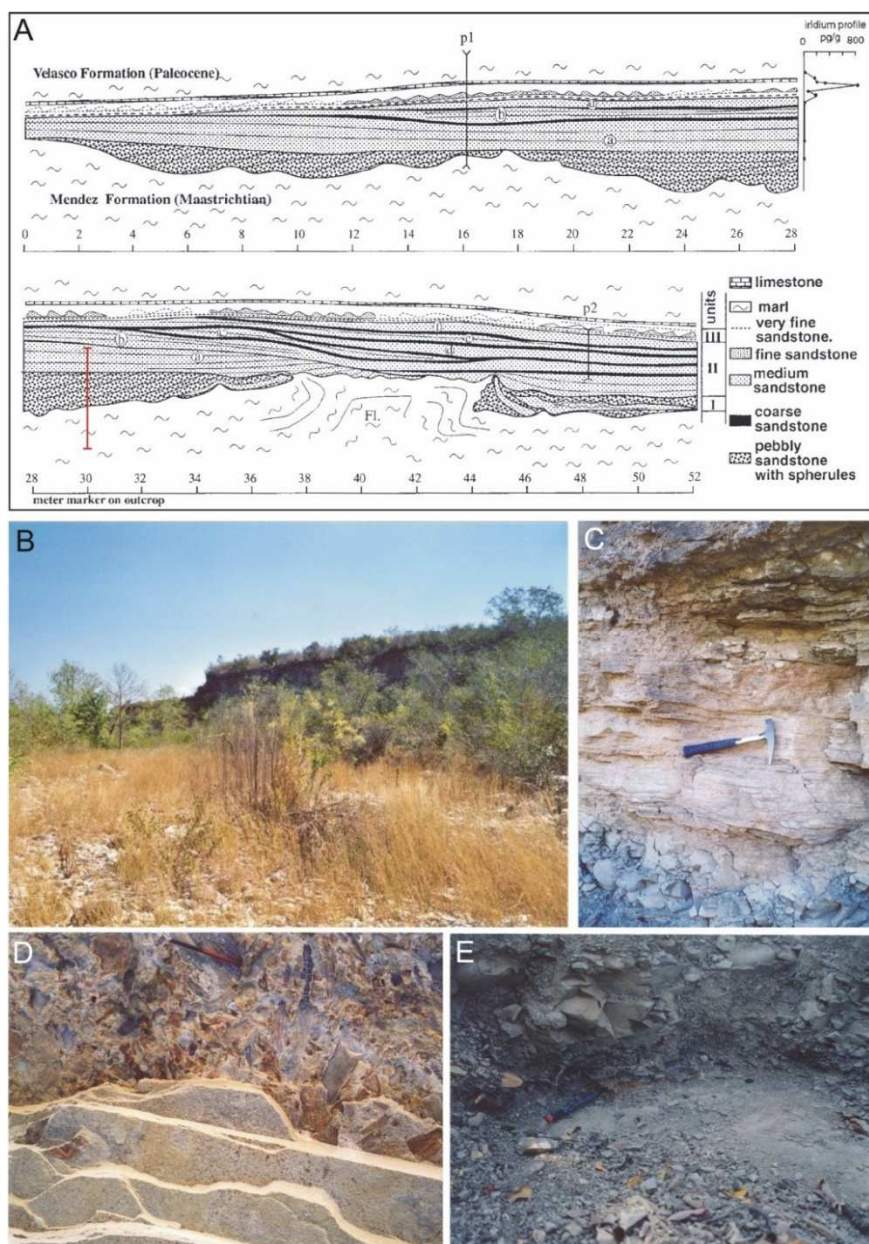


Figura 4.38. A) Esquema de El Mimbral y datos de abundancia de iridio (Smit et al., 1996). El segmento rojo indica la posición en la que se muestrearon las litologías inferiores para el presente trabajo. B) Aspecto del afloramiento. C) Fotografía de las litologías inferiores: margas del Maastrichtinense, capa de esférulas y base de las capas de arenisca. D) Detalle de restos vegetales fósiles (estructuras reticulares) en las capas de arenisca. E) Segundo punto de muestreo, situado en el extremo oeste del canal. El rotulador apunta a la capa de material rojizo en la parte baja del intervalo arcilloso.

La mayoría de autores (Smit et al., 1992a, 1996; Bohor, 1996; Rocchia et al., 1996a; Bralower et al., 1998; Soria et al., 2001; Arz et al., 2001; Alegret et al., 2002; Lawton et al., 2005; Schulte y Kontny, 2005; Denne et al., 2013; Paull et al., 2014) concuerdan en su interpretación de los depósitos siliciclásticos de El Mimbral y del resto de secciones del noreste de México. Según esta interpretación, la sedimentación hemipelágica normal del Maastrichtiense terminal (margas de la Formación Méndez) fue interrumpida por el impacto de Chicxulub, que excavó y emplazó eyecta de origen principalmente terrestre en forma de

esférulas de vidrio y cuarzo con PDFs en las cuencas sedimentarias alrededor del Golfo de México. Estos eyecta, parcial o totalmente alterados diagenéticamente y mezclados con material cretácico erosionado, formarían la capa de esférulas (unidad I) de El Mimbral. Tras su emplazamiento, gran cantidad de sedimentos siliciclásticos de grano grueso (arena, limo) junto con restos varios (sedimentos cretácicos, restos vegetales, etc.) fueron arrastrados desde los ambientes más someros de los márgenes continentales hacia las cuencas marinas profundas, depositándose encima de la capa de esférulas. Esta removilización de material siliciclástico se habría producido bien por la acción de los tsunamis que según se ha propuesto siguieron al impacto de Chicxulub (Alvarez et al., 1992; Smit et al., 1992a, 1996), bien en forma de corrientes turbidíticas o flujos sedimentarios de gravedad (*sediment gravity flows*) que habrían sido disparados por el impacto en los márgenes continentales de Norte y Centroamérica (Bohor, 1996; Bralower et al., 1998; Soria et al., 2001; Arz et al., 2001; Alegret et al., 2002). Las capas de material más fino (limo y arcilla) en la parte más alta de la secuencia siliciclástica corresponderían a la deposición de la fracción más fina de esos sedimentos removilizados en un ambiente sedimentario progresivamente menos energético. Estos sedimentos finos se habrían asentado junto con la fracción más fina del material generado por el impacto procedente de la condensación de la pluma de impacto y estarían por tanto enriquecidos en la fracción meteorítica (iridio, espinelas, etc.). La deposición de este material fino sería seguida, progresivamente, por la recuperación de la sedimentación hemipelágica normal durante el Daniense basal (margas de la Formación Velasco).

A pesar de que todos los datos apuntan en la dirección de la interpretación expuesta, hay un grupo de autores que persiste en una interpretación alternativa, tanto de las secciones del noreste de México como de los acontecimientos del límite K-T en general. Este grupo, liderado por Gerta Keller de la Universidad de Princeton, sostiene que las areniscas de El Mimbral son depósitos marinos normales de ambiente somero, depositados durante una regresión marina a lo largo de decenas de miles de años. Aceptan que la capa de esférulas se debe al impacto de Chicxulub, pero afirman que este impacto se produjo entre 150 y 300 ka antes del límite K-T y que los marcadores de impacto (iridio, espinelas) que se hallan en las capas superiores del paquete siliciclástico y que según ellos son coetáneos con el límite K-T bioestratigráfico se originaron durante *otro* impacto meteorítico. En opinión del presente autor, esta postura es hoy por hoy, tras sopesar todas las evidencias publicadas, insostenible, por lo que este trabajo partirá de la primera interpretación. No obstante, la postura alternativa sobre las secciones del NE de México puede consultarse en los trabajos de Stinnesbeck et al. (1993), Stinnesbeck y Keller (1996), Adatte et al. (1996), López-Oliva y Keller (1996), López-Oliva (1996) y Keller et al. (1994a; 1997; 2004); la hipótesis alternativa sobre el límite K-T puede verse en el resumen reciente de Keller (2014).

La sección de El Mimbral fue una de las analizadas por Wdowiak et al. (2001) mediante espectroscopía Mössbauer. Estos autores analizaron una muestra de lo que ellos describieron como “*red layer*” y que se corresponde con la capa rojiza que se encuentra en el interior del intervalo arcilloso situado sobre el paquete de areniscas en el margen occidental del depósito en canal (Keller et al., 1994b). No reportan datos de más muestras ni parecen haber efectuado un estudio estratigráfico completo. Además, estos autores asumen que la capa rojiza de El Mimbral es equivalente a la lámina de impacto de las secciones lejanas al cráter de Chicxulub y a la *fireball layer* de las secciones del medio-oeste de Norteamérica, aunque no aportan ningún dato que sustente esta equivalencia, que como hemos visto es altamente dudosa: aunque algunos resultados de abundancia de iridio indican que el máximo se encuentra en esta capa (Smit et al., 1996), otros encuentran el máximo en otras posiciones estratigráficas, cercanas pero diferentes (López-Oliva y Keller, 1996; Keller et al., 1997; Rocchia et al., 1996a). En la capa rojiza, Wdowiak et al. (2001) encontraron abundante goethita nanocristalina (~18 nm) en estado superparamagnético. Según ellos, esta goethita, encontrada en otras secciones del límite K-T, sería una nanofase de origen meteorítico condensada a partir

de la pluma de impacto, e incluso especulan con la posibilidad de que esta fase sea la portadora del iridio extraterrestre presente en el límite K-T.

Schulte y Kontny (2005) realizaron diversas medidas de magnetismo de rocas en El Mimbral. Su estudio se centró casi exclusivamente en la capa esferulítica. Encontraron que ésta presentaba susceptibilidades magnéticas que, aunque superiores a las de las margas del Maastrichtiense terminal y las areniscas del paquete siliciclástico, tenían valores bajos controlados por la fracción paramagnética. Los experimentos de IRM y la petrografía indicaron la presencia de pequeñas cantidades de goethita y hematites en la capa esferulítica, interpretadas por los autores como productos de alteración de los materiales originales. Las curvas termomagnéticas medidas por ellos indicaron cambios irreversibles durante el calentamiento, típicos de la transformación térmica de fases paramagnéticas ricas en hierro (como siderita o pirita) en fases ferromagnéticas tipo magnetita. Además, los autores mencionan la presencia en la capa de esférulas de algunas (muy escasas) inclusiones metálicas o sulfídicas ricas en Ni, detectadas petrográficamente, que proponen como una pequeña fracción de contaminación por material meteorítico.

Para el presente trabajo y con el objetivo de estudiar todas las litologías relevantes de la sección, ésta se muestreó en dos tramos distintos. En El Mimbral y en general en muchos otros afloramientos del límite K-T del noreste de México la dureza del paquete siliciclástico (unidades I, II y III) ha hecho que se vea menos afectado por la erosión que las margas infra y suprayacentes, por lo que es común que aflore en forma de pequeños cerros (mesas) o cortados. En El Mimbral, este paquete forma un cortado abrupto en el margen del Arroyo del Mimbral. Todo a lo largo del cortado y como consecuencia de los numerosos trabajos geológicos que en él se han realizado, el mismo se encuentra marcado con números rojos que indican la posición métrica contando desde su extremo oriental (estas marcas son las descritas por Smit et al., 1996). Nuestro primer tramo de muestreo (MM1) se situó en la marca correspondiente a los 30 m, en la parte central del cortado, que coincide aproximadamente con la parte central y más potente del depósito siliciclástico en forma de relleno de canal. En este punto (línea vertical roja de la Figura 4.38A) se tomaron muestras de la parte superior de las margas de la Formación Méndez (Maastrichtiense terminal), de la capa de esférulas (unidad I) y de las primeras capas de areniscas (unidad II). El segundo tramo de muestreo (MM2) se situó en el extremo occidental del cortado, a unos 30-40 m del primer tramo, donde se alcanzan los márgenes del canal y disminuye mucho la potencia del paquete siliciclástico (este punto cae fuera de la Figura 4.38A, que sólo alcanza hasta la marca de los 52 m). Allí se tomaron muestras de las capas superiores de arenisca (unidad III), así como del intervalo arcilloso situado por encima, de la capa rojiza de la base de este intervalo arcilloso y de las margas de la parte inferior de la Formación Velasco (Daniense basal). Estos dos tramos de muestreo corresponden aproximadamente con las secciones denominadas El Mimbral I y II en la guía de campo de Keller et al. (1994b). En las figuras donde se recogen los datos obtenidos para esta sección los dos tramos de muestreo se representan juntos para obtener una sección compuesta completa de El Mimbral.

En el caso de El Mimbral, además de las medidas de magnetismo de rocas se realizaron medidas de abundancia de iridio y otros elementos del grupo del platino para las litologías superiores, con el objetivo de resolver las dudas que surgen al examinar la bibliografía existente al respecto (los distintos estudios publicados de abundancia de iridio son incoherentes entre sí, ver unos párrafos más arriba). Así mismo, se llevaron a cabo medidas geoquímicas de abundancia de elementos mayoritarios y elementos traza en sedimento total. Esto se hizo para intentar obtener información adicional acerca de la posibilidad de que los materiales de la sección hayan experimentado una removilización diagenética importante. Los resultados de ambos tipos de análisis, combinados con el magnetismo de rocas, tendrán implicaciones importantes para

explicar el origen de la capa de material rojizo situada en el intervalo arcilloso encima del paquete de areniscas.

4.2.16. La Lajilla

La sección de La Lajilla se haya 50 km al norte de El Mimbral, también en el estado de Tamaulipas, y puede ser considerada como una versión condensada de ésta (Keller et al., 1994b; Bohor, 1996). De nuevo tenemos las margas de las Formaciones Méndez y Velasco representando al Maastrichtiense terminal y al Daniense basal, respectivamente, separadas por un paquete siliciclástico que puede subdividirse como el de El mimbral. En el caso de La Lajilla, la capa de esférulas basal tiene sólo 20-25 cm de espesor, mientras que las capas de areniscas suman un total de 100-105 cm. En La Lajilla los contactos de la capa de esférulas con las margas Méndez inferiores y con las areniscas superiores vienen marcados por la presencia de material rojizo de alteración, material muy nítido (aunque irregular) en el contacto inferior y más difuso en el contacto superior. Además, en la capa de esférulas también se observa la presencia de trazas irregulares de material rojizo, presumiblemente originado por la alteración post-deposicional de los materiales. Por encima del paquete de areniscas aparece de nuevo un intervalo de 4 cm de espesor rico en arcilla y limo, seguido a su vez por las margas Velasco. A diferencia de El Mimbral, en la bibliografía consultada sobre La Lajilla no se describe ninguna capa rojiza en el interior de este intervalo arcilloso. Sin embargo, al muestrear la sección *in situ* se encontraron restos irregulares de una fina lámina de material de color naranja situados en los 2 primeros cm de las margas Velasco, justo encima del intervalo arcilloso. La apariencia en campo de la sección puede verse en la Figura 4.39, la paleogeografía en la Figura 4.35.

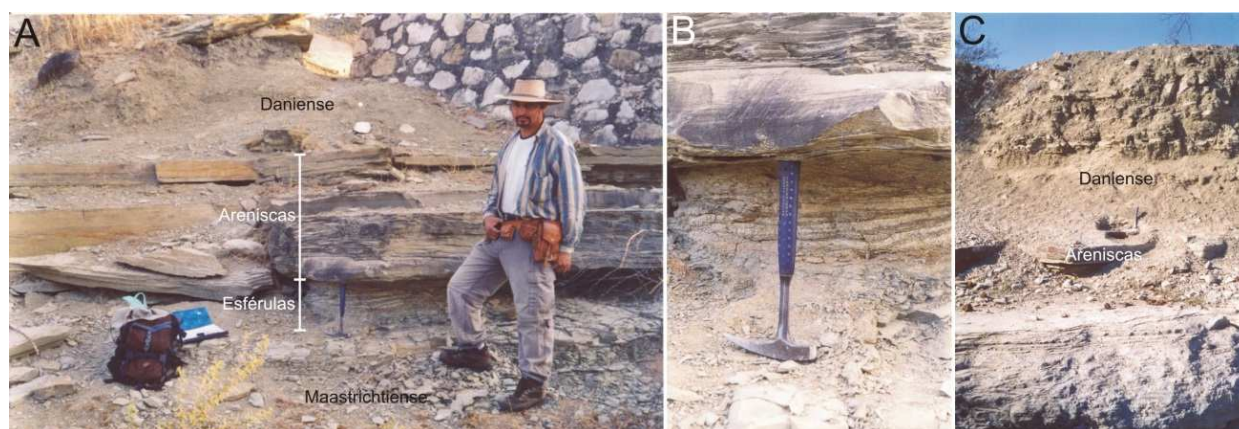


Figura 4.39. Fotografías de campo de la sección de La Lajilla. A) Aspecto general de la sección y las distintas litologías (de pie, Pedro Arredondo, del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México). B) Detalle de la capa de esférulas y de las primeras capas de areniscas. C) Al otro lado del arroyo, aspecto y litologías del punto donde se muestrearon las partes superiores de las areniscas y las margas de la formación Velasco.

Smit et al. (1996) y Bohor (1996) analizaron la abundancia de iridio en la Lajilla y encontraron concentraciones anómalamente elevadas en el intervalo arcilloso por encima del paquete siliciclástico y en los primeros cm de las margas Velasco, de modo similar a lo encontrado en El Mimbral. Stüben et al. (2005), por el contrario, encontraron un pico máximo de iridio de 0.24 ppb en la parte superior de las areniscas, por debajo del intervalo de margas arcillosas. Así mismo, Bohor (1996) reportó la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni en este intervalo arcilloso, aunque el número detectado fue muy bajo. La interpretación de la capa de esférulas, las areniscas y el intervalo arcilloso de La Lajilla es la misma que para El Mimbral.

En La Lajilla las muestras para este trabajo también se tomaron en dos tramos, situados a ambos lados del arroyo en cuyas orillas afloran los materiales. En el margen derecho se tomaron muestras de las

margas Méndez, la capa de esférulas y la parte inferior del paquete de areniscas. En el margen izquierdo se tomaron muestras de la parte superior de las areniscas, del intervalo arcilloso y de las margas Velasco. En el apartado de resultados de esta sección, ambos tramos aparecen juntos en todas las figuras para construir una sección compuesta.

4.2.17. El Mulato

La sección de El Mulato, situada en el estado de Tamaulipas (NE de México) al norte de La Lajilla y El Mimbral (ver Figura 4.3), es similar a estas dos últimas. Ha sido descrita por Longoria y Grajales-Nishimura (1993), Keller et al. (1994b), López-Oliva (1996), Adatte et al. (1996), López-Oliva y Keller (1996) y más recientemente sus características sedimentológicas y bioestratigráficas (foraminíferos planctónicos y bentónicos) han sido analizadas en detalle por Alegret et al. (2002). La paleobatimetría deducida por estos últimos autores corresponde a un ambiente de talud continental inferior (*lower bathyal*, 1000-1500 m de profundidad). Para la descripción de la sección se tomará como referencia este último trabajo, así como lo observado *in situ* (ver fotografías de campo en la Figura 4.40).



Figura 4.40. Fotografías de campo de la sección de El Mulato. A) Aspecto de la sección y litologías. B) Detalle de la capa de esférulas y del principio de las areniscas.

En El Mulato, como en todo el NE de México, las margas de las Formaciones Méndez y Velasco representan el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, respectivamente. Sobre las margas Méndez descansa la capa de esférulas del límite K-T, que en El Mulato tiene espesores entre 7 y 10 cm. Los centímetros inferiores de esta capa presentan una coloración rojiza o anaranjada, posiblemente debida a la alteración de los materiales. Los centímetros superiores parecen de transición a una litología dominada por la arenisca. Las esférulas han sido alteradas diagenéticamente a partir del vidrio de impacto original a una composición actual dominada por la calcita (Alegret et al., 2002). La capa de esférulas contiene clastos de margas Méndez. Encima de la capa de esférulas aparece el paquete de areniscas típico de las secciones del NE de México, que en El Mulato tiene una potencia total de ~2 m (incluyendo la capa de esférulas). En la parte media del paquete de areniscas se observan restos vegetales macroscópicos fosilizados, como en El Mimbral. Encima de las areniscas aparece un intervalo de margas arcillosas de 5-6 cm de espesor, seguido por las margas Velasco del Daniense basal. La observación en campo no permitió identificar ninguna capa rojiza ni en este intervalo de margas arcillosas ni en la base de las margas Velasco. Se tomaron muestras de todas las litologías, desde 60 cm por debajo del límite K-T (situado en la base de la capa esferulítica) hasta 10 cm por encima de las areniscas (2 m por encima del límite K-T). Por motivos logísticos imprevistos, fue imposible muestrear con detalle las litologías superiores de la sección, por lo que sólo se obtuvo una muestra del intervalo de margas arcillosas situado sobre las areniscas y una muestra de los cm más bajos de las margas Velasco. Por ello, los resultados obtenidos para El Mulato son buenos en lo referente a la caracterización de

las margas Méndez, la capa esferulítica y las areniscas inferiores, pero sólo son tentativos en lo que respecta al intervalo arcilloso y las margas Velasco inferiores.

El estudio de foraminíferos bentónicos de Alegret et al. (2002) indica que el Maastrichtiense terminal de El Mulato presenta una dominancia de especies infaunales, lo que implica un moderado a elevado aporte de nutrientes al fondo marino en forma de detritus de materia orgánica procedentes de la zona fótica de la columna de agua. El límite K-T viene marcado por un descenso muy importante de la abundancia de especies infaunales y un aumento de las epifaunales, lo que implica condiciones oligotróficas, es decir un descenso importante en la tasa de aporte de materia orgánica al fondo marino. Esto, según los autores, estaría relacionado con la extinción de los foraminíferos bentónicos y el colapso de la productividad primaria de las aguas fóticas oceánicas.

Según el análisis geoquímico de Stüben et al. (2005), en El Mulato se detecta una anomalía positiva de iridio, con un pico máximo de 0.99 ppb situado en el intervalo de margas arcillosas sobre el paquete de areniscas, aunque los picos de otros elementos del grupo del platino (por ejemplo el Pt, el Ru o el Pd) aparecen desacoplados del pico de iridio (entre 8 y 12 cm más arriba). Dos picos de bario, 20 cm por debajo y por encima del pico de iridio, podrían indicar removilización de elementos durante la diagénesis de los materiales.

La interpretación del paquete siliciclástico de El Mulato es exactamente la misma que en El Mimbral y La Lajilla: la capa de esférulas está formado por los eyecta de origen terrestre desplazados por el impacto de Chicxulub, compuestos inicialmente sobre todo por vidrios de impacto y posteriormente alterados durante la diagénesis para dar arcillas y calcita; el paquete de areniscas está formado por material sedimentario procedente de ambientes marinos más someros o incluso continentales y arrastrados mar adentro en forma de turbiditas y flujos sedimentarios de gravedad causados por los tsunamis y/o el colapso de los márgenes continentales provocado por el impacto de Chicxulub; y el material fino de la parte superior de las areniscas y el intervalo de margas arcillosas justo por debajo de las margas Velasco corresponde a la fracción fina depositada en un ambiente de energía decreciente, enriquecida relativamente en la fracción meteorítica condensada a partir de la pluma de impacto y mezclada con material terrestre fino arrastrado mar adentro (Alvarez et al., 1992; Smit et al., 1992a, 1996; Bohor, 1996; Rocchia et al., 1996a; Bralower et al., 1998; Soria et al., 2001; Arz et al., 2001; Alegret et al., 2002; Lawton et al., 2005; Schulte y Kontny, 2005; Denne et al., 2013; Paull et al., 2014).

4.2.18. El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote

Las últimas tres secciones del NE de México que han sido analizadas en este trabajo son las de El Peñón, Rancho Nuevo y Los Ramones, situadas al norte de El Mulato en el estado de Nuevo León (ver localización geográfica en la Figura 4.3 y paleogeográfica en la Figura 4.35). La descripción de estas secciones así como la exposición de sus resultados se harán conjuntamente, pues las tres comparten la característica de que son incompletas: en las tres están representados tanto el Maastrichtiense terminal (margas Méndez) como el paquete siliciclástico del límite K-T (el paquete de areniscas en las tres secciones, aunque la capa de esférulas está casi ausente en Los Ramones), pero en ninguna de ellas se han conservado los materiales arcillosos y la base de las margas Velasco de principios del Daniense. Estos materiales han sido eliminados por la erosión, de modo que en la actualidad el techo del paquete de areniscas forma parte del suelo del terreno, habiendo sido colonizado por la vegetación. Estas secciones son por tanto adecuadas para la caracterización de la capa de esférulas (El Peñón y Rancho Nuevo) y las areniscas (las tres secciones), pero no permiten la caracterización de los materiales finos enriquecidos en la fracción meteorítica, que no se han

conservado, ni se puede indagar si sobre las areniscas de dichas secciones se observaban originalmente capas rojizas enriquecidas en goethita y hematites. Toda esta evidencia ha sido eliminada por la erosión. Esto hace que los resultados de estas tres secciones tengan un interés menor que los del resto de secciones, lo que justifica un tratamiento conjunto y resumido.

La sección de El Peñón aparece descrita en Stinnesbeck et al. (1993), Keller et al. (1994a), Smit et al. (1996), Adatte et al. (1996), López-Oliva (1996) y Keller et al. (1997), entre otros. En el afloramiento principal de la sección el paquete siliciclástico del límite K-T alcanza una potencia de 7 m. El contacto de la capa de esférulas con las margas Méndez inferiores no es tan nítido como en otras secciones, encontrándose parches o venas de esférulas intercalados en los últimos decímetros de las margas Méndez. Además, la capa de esférulas aparece dividida en dos partes (de 39 y 10-22 cm de espesor, respectivamente) por una capa de areniscas duras de 14-15 cm de potencia. Al igual que en otras secciones como El Tecolote (Soria et al., 2001), este desdoblamiento de la capa de esférulas de El Peñón puede ser perfectamente explicado mediante los procesos de transporte y *slumping* que experimentaron las litologías implicadas durante su deposición en forma de corrientes de turbidez o flujos sedimentarios de gravedad, sin necesidad de recurrir a diferentes impactos meteoríticos para explicar la presencia de las aparentemente distintas capas de esférulas. La sección de El Peñón fue muestreada en dos tramos distintos: las litologías inferiores (margas Méndez, esférulas y areniscas inferiores) fueron muestreadas en el afloramiento principal (EP1, equivalente a El Peñón I de Keller et al., 1994a; ver fotografía de campo en la Figura 4.41 A y B). Aproximadamente 30 m hacia el sur se tomaron muestras de las litologías superiores, en un punto del afloramiento donde se observan claramente dos capas de limolitas de 40-50 cm de espesor intercaladas entre las capas más duras de areniscas superiores (EP2, ver fotografía de campo en la Figura 4.41 C). Los dos tramos se han integrado para formar una sección compuesta. En el primer punto muestreado se identificaron dos capas de esférulas con una coloración más blanquecina que el resto de esférulas (que presentan tonalidades rojizas), una de ellas intercalada en las margas Méndez superiores (3-5 cm por debajo del límite K-T) y otra intercalada dentro de la capa de esférulas principal (23-27 cm por encima del límite K-T). Ambas capas fueron muestreadas y analizadas. Stüben et al. (2005) analizaron la geoquímica de las litologías inferiores de El Peñón, centrándose en las margas Méndez, en las venas o capas de esférulas intercaladas y en la capa de esférulas principal de la sección. En estas litologías no encontraron ninguna anomalía significativa en la abundancia de iridio u otros PGE, ni ninguna otra anomalía geoquímica. Esto es esperable, dado que como se ha visto la capa de esférulas procede principalmente de material terrestre excavado, fundido y dispersado por el impacto de Chicxulub, con una fracción meteorítica muy pequeña o incluso nula.

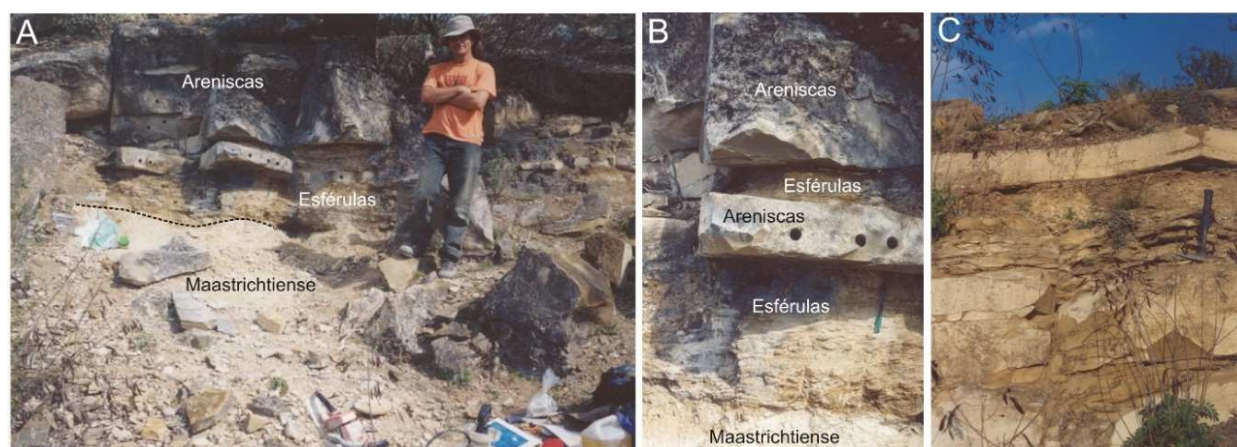


Figura 4.41. Fotografías de campo de la sección de El Peñón. A) Aspecto de la sección y litologías (de pie, el autor del presente trabajo). B) Detalle de la capa de esférulas y del principio de las areniscas. C) Parte superior de la sección, con capas de areniscas y limolitas intercaladas.

El Peñón fue una de las tres secciones estudiadas por Schülte y Kontny (2005) mediante petrografía y magnetismo de rocas. Estos autores encontraron que la capa esferulítica presentaba susceptibilidades magnéticas que, aun siendo superiores a las de las margas del Maastrichtiense terminal y las areniscas del Daniense basal, tenían valores bajos controlados por la fracción paramagnética de las muestras. Sus experimentos de IRM y la petrografía indicaron la presencia de pequeñas cantidades de goethita y hematites en la capa esferulítica, interpretadas en función de las relaciones texturales reveladas por la petrografía como productos de alteración de los materiales originales, ya sea durante un evento de “auto-hidrotermalismo” ocurrido inmediatamente después de la deposición a alta temperatura de los eyecta en el mar, ya sea durante fases muy posteriores de alteración de los materiales. Las curvas termomagnéticas medidas por estos autores indicaron cambios irreversibles durante el calentamiento, típicos de la transformación térmica de fases paramagnéticas ricas en hierro (como siderita o piritita) en fases ferromagnéticas tipo magnetita.

La sección de Rancho Nuevo aparece descrita en Longoria y Grajales-Nishimura (1993), Smit et al. (1996), López-Oliva (1996) y Keller et al. (1997). El afloramiento se sitúa en la orilla norte del Río San Juan, donde el paquete de areniscas forma un acantilado muy pronunciado (ver Figura 4.42 A). El paquete siliciclástico se depositó en forma de dos canales adyacentes, alcanzando una potencia de 6.5 m en el centro de los mismos. En el punto muestreado, la capa de esférulas alcanza los 60 cm de espesor y sus contactos inferior (con las margas Méndez) y superior (con las areniscas) están razonablemente bien definidos. Por debajo de las esférulas, los últimos 20 cm de las margas Méndez presentan una evidente coloración rojiza o anaranjada. Igualmente, en la capa de esférulas se encuentran intercaladas capas blanquecinas con capas rojizas, probablemente por efecto de la alteración de los materiales. En Rancho Nuevo sólo se tomaron muestras de las margas Méndez, la capa de esférulas y la parte más baja de las areniscas. No se han encontrado datos sobre abundancia de iridio u otros PGE en la literatura, ni sobre análisis geoquímicos o presencia de otros marcadores de impacto. El estudio de Smit et al. (1996) se centró en la caracterización de las estructuras sedimentarias e indicadores de paleocorriente presentes en las capas de arenisca.



Figura 4.42. Fotografías de campo de las secciones de Rancho Nuevo (A) y Los Ramones (B; de pie, Pedro Arredondo, del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México).

La sección de Los Ramones (Figura 4.42 B) aparece descrita en Keller et al. (1994a), Smit et al. (1996), López-Oliva (1996) y Keller et al. (1997). Según Alegret et al. (2001a), los sedimentos de Los Ramones se depositaron en un ambiente de talud superior, algo más somero que el resto de secciones mexicanas. Las

margas Méndez y el paquete siliciclástico afloran en la orilla norte del Río Pesquería, junto al pueblo de Los Ramones. Como se ha mencionado, en Los Ramones la capa de esférulas no aflora con claridad, observándose simplemente esférulas mezcladas con las margas Méndez superiores y en la transición hacia las areniscas, intervalo donde se observan trazas de coloración amarillenta o rojiza. El paquete de areniscas presenta un espesor variable de entre 3.5 y 4.5 m. Como característica distintiva, en Los Ramones se identifican hasta tres capas arcillosas (bentonita) intercaladas en los últimos metros de las margas Méndez, concretamente situadas 6 m, 4 m y 50 cm por debajo del contacto entre las margas Méndez y las areniscas (en ausencia de la capa de esférulas este contacto representa el límite K-T y se tomará como origen para las posiciones estratigráficas). Estas capas de bentonita presentan grados variables y lateralmente irregulares de preservación y alteración. En concreto, la capa de bentonita situada 50 cm por debajo del límite K-T presenta algunos parches muy evidentes de alteración ricos en material rojizo o anaranjado. En esta capa se tomaron muestras de material tanto alterado como prístino. En Los Ramones se tomaron muestras del paquete de areniscas, de las tres capas de bentonita identificadas y de las margas Méndez, aunque no se intentó realizar un muestreo detallado de todo el corte. Las características de la sección (ausencia de la capa de esférulas y de las litologías situadas por encima de las areniscas y ricas en materiales meteoríticos) hacen que sus resultados no aporten información sobre las fases meteoríticas o los eyecta terrestres. A pesar de esto, se ha decidido incluir esta sección porque la caracterización magnética de las capas de bentonita ofrece una oportunidad interesante para abordar el origen de las fases ferromagnéticas de alta coercitividad que como se verá están presentes en muchas de las secciones del NE de México.

La última sección mexicana estudiada es la de El Tecolote, situada al norte de El Peñón y algo al sureste de Rancho Nuevo y Los Ramones (ver Figura 4.3). La sección fue descrita por primera vez por Soria et al. (2001), quienes analizaron sus características estratigráficas, sedimentológicas y micropaleontológicas (foraminíferos planctónicos y bentónicos). Los trabajos de micropaleontología de foraminíferos bentónicos de Alegret et al. (2001a, b) indican que los sedimentos de El Tecolote se depositaron en un ambiente de talud medio, con una paleobatimetría de ~700 m de profundidad (ver paleogeografía en la Figura 4.35). El Tecolote es un ejemplo excelente para entender los procesos de transporte, *slumping* y deposición experimentados por los materiales del límite K-T en las secciones del NE de México. En la sección se encuentran varios horizontes de esférulas por debajo del paquete de areniscas, intercalados con margas alóctonas más someras que las margas autóctonas de profundidad intermedia que definen el Maastrichtiense terminal. Tanto las esférulas, como las capas inferiores del paquete de areniscas y las margas someras alóctonas fueron transportadas desde la plataforma externa y el talud superior hasta el talud medio en forma de corrientes de turbidez, experimentando durante el transporte un proceso de *slumping* y replegamiento que explica la presencia de varios horizontes distintos de esférulas (Soria et al., 2001; Alegret et al., 2001b; ver el esquema de la Figura 4.43). En la sección no se han conservado los materiales por encima del paquete de areniscas, ni el intervalo arcilloso que aparece en otras secciones mexicanas ni la base de las margas Velasco enriquecida en iridio. Los análisis de Soria et al. (2001) indican que las esférulas, con tamaños típicos de 2-3 mm, están compuestas principalmente por calcita y clorita, con cantidades menores de feldespato potásico, barita y óxidos de hierro en forma de espinelas. Algunas de estas espinelas parecen contener un núcleo rico en Ni, aunque los autores no reportaron resultados detallados.

Las muestras de El Tecolote analizadas en este trabajo fueron cedidas al autor por las Dras. Ana Rosa Soria (Universidad de Zaragoza) y Pilar Mata (Instituto Geológico y Minero de España). En total se analizaron 18 muestras de los últimos 9 m del Maastrichtiense, incluyendo muestras de margas y de los distintos horizontes de esférulas. Los resultados de esta sección no permiten caracterizar los materiales ricos en la fracción meteorítica, que no se encuentran representados, pero sí la capa de esférulas, y se incluyen por resultar útiles para determinar el origen de las fases ferromagnéticas de alta coercitividad (goethita y

hematites) encontradas en las secciones mexicanas. La Figura 4.44 recoge la columna estratigráfica de la sección de El tecolote, correspondiente al afloramiento NW de Soria et al. (2001), columna que a su vez se construyó a partir de dos cortes algo separados. Todas las muestras analizadas corresponden a esta sección NW.

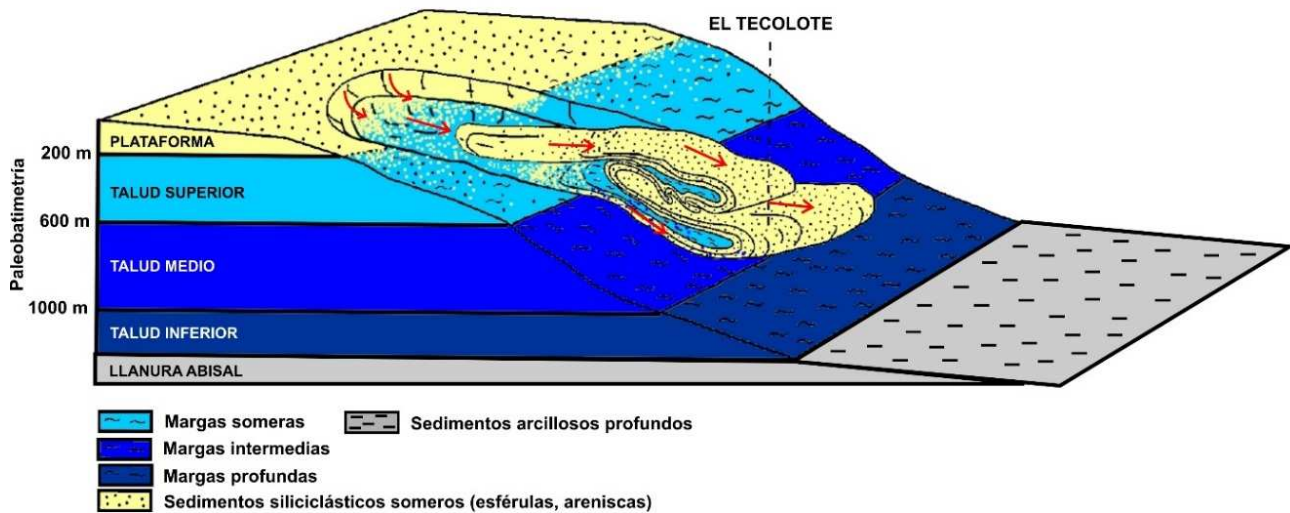


Figura 4.43. Diagrama esquemático del proceso de transporte, slumping y deposición experimentado por la capa de esférulas, las margas someras retrabajadas y las areniscas en El Tecolote, extensible al resto de secciones mexicanas donde se observan desdoblamientos de la capa de esférulas (modificado de Alegret et al., 2001b).

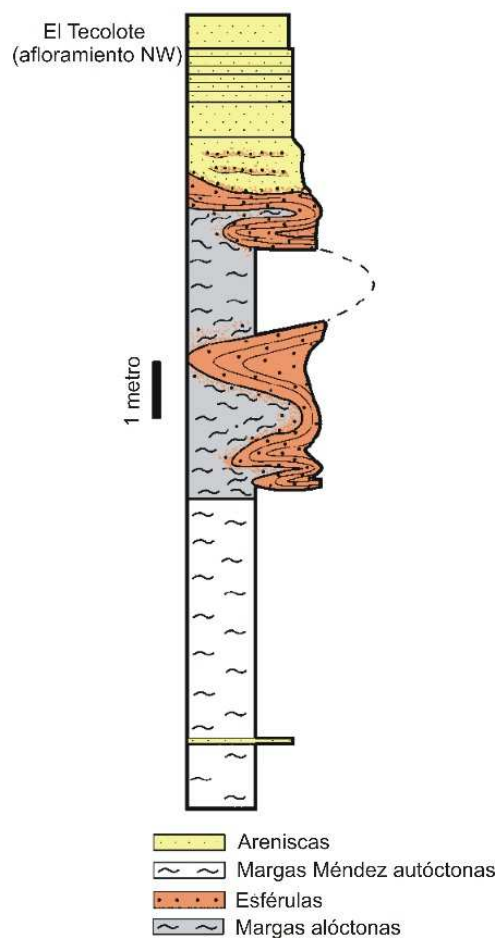


Figura 4.44. Columna estratigráfica de El Tecolote (afloramiento NW) (modificado de Soria et al., 2001).

CAPÍTULO 5:

RESULTADOS

5.1. PENÍNSULA IBÉRICA

5.1.1. Agost

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La Figura 5.1.1.1 muestra la variación de cuatro parámetros magnéticos en función de la posición estratigráfica, habiéndose elegido como nivel de referencia la base de la lámina de impacto del límite K-T (es decir, el propio límite K-T como queda definido por la Comisión Internacional de Estratigrafía para el estratotipo de El Kef; ver Molina et al., 2006). Los datos numéricos aparecen recogidos en la Tabla A.1.1 del Apéndice A.1. Como se puede apreciar, hay un brusco aumento de la susceptibilidad magnética (χ) y de la IRM_{500mT} en correspondencia con el material de la lámina de impacto. Dicho aumento se encuentra asociado a una disminución significativa de la coercitividad de la remanencia (H_{cr}) y a un aumento correspondiente del cociente S_{100mT} . Todo esto indica que la lámina de impacto se encuentra enriquecida muy significativamente en la cantidad de material ferromagnético (*sensu lato*) y que el mineral responsable de dicho incremento presenta coercitividades bajas, apreciablemente menores que las coercitividades típicas de los materiales infra y supra yacentes. Además, el aumento de S_{100mT} en la lámina de impacto, hasta alcanzar un valor muy próximo a la unidad, indica que la contribución de fases de alta coercitividad a la señal total es baja, al contrario de lo que ocurre en el resto de materiales de la sección, que presentan valores de S_{100mT} más bajos y por tanto contribuciones mayores de minerales de alta coercitividad.

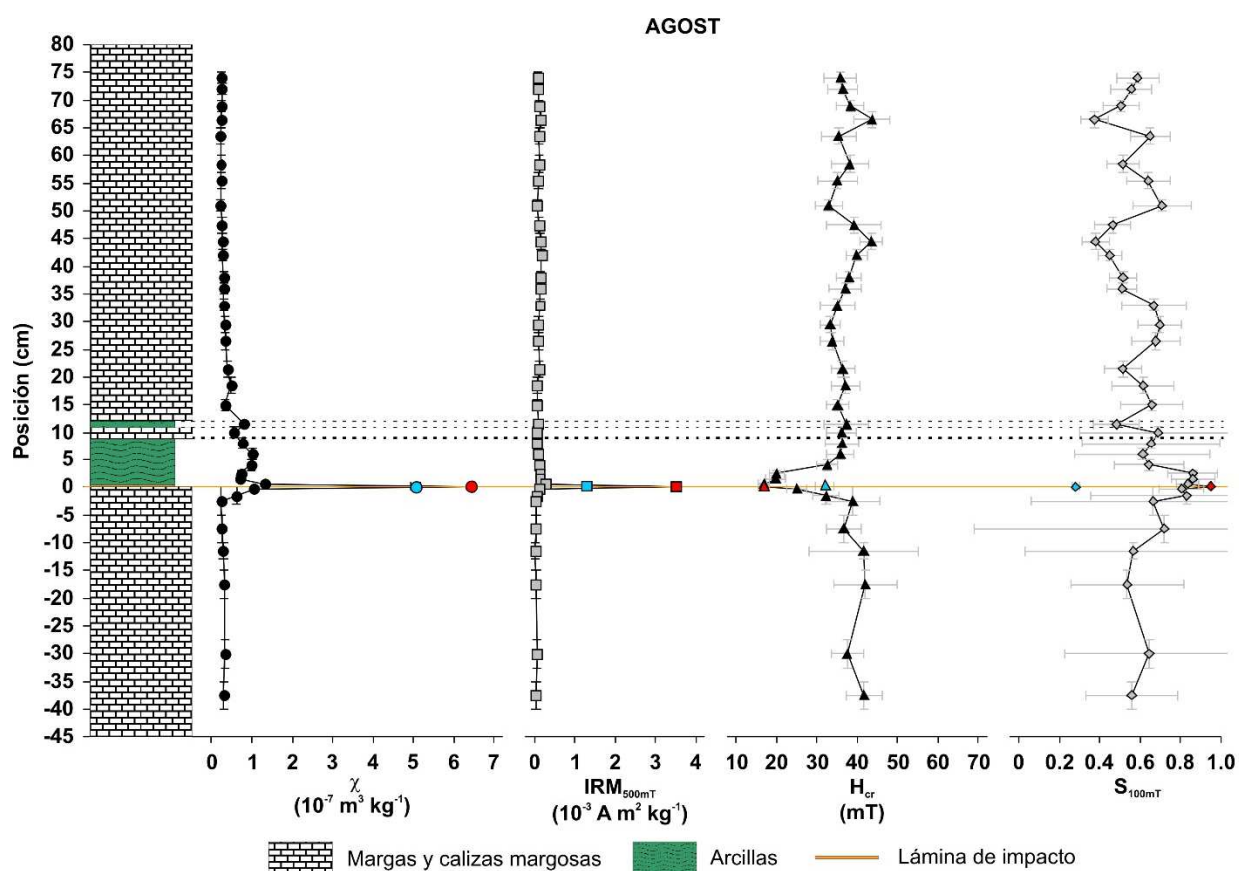


Figura 5.1.1.1 Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en Agost. Los símbolos rojos son los valores para la lámina de impacto y los azules para el extracto de microesférulas de óxidos de hierro de la lámina de impacto.

Además de los valores correspondientes a la muestra total de la lámina de impacto, en la Figura 5.1.1.1 aparecen los valores medidos en un extracto de microesférulas de óxidos de hierro (símbolos azules). Aunque el extracto de microesférulas presenta valores relativamente altos de susceptibilidad y de IRM_{500mT} , indicando abundancia de minerales ferromagnéticos, dichos valores son inferiores a los de la muestra total. Dado que ambos parámetros han sido normalizados por la masa, esto indica que la proporción del mineral o minerales responsables del pico magnético observado en la lámina de impacto es mayor en la muestra total que en el extracto de microesférulas. Es decir, dichos minerales no están contenidos preferentemente en las microesférulas, sino que se hallan con mayor abundancia en el resto del material de la muestra total. Se observa que la coercitividad de la remanencia del extracto de microesférulas es mayor que la de la muestra total de la lámina de impacto, con valores similares a los de los materiales supra e infra yacentes. Así mismo, el valor de S_{100mT} es mucho más bajo en las microesférulas que en la muestra total de la lámina de impacto, o incluso que en las muestras del resto de posiciones estratigráficas. Como se verá más adelante cuando se describan las curvas de adquisición de la IRM, todo esto indica que a la señal magnética de las microesférulas contribuyen tanto fases minerales de baja como de alta coercitividad.

Se ve también (Figura 5.1.1.2) que las primeras muestras de arcilla gris-verdosa (arcilla del límite K-T), inmediatamente por encima de la lámina de impacto (hasta +3/+4 cm), y las últimas muestras del Maastrichtiense inmediatamente por debajo de la lámina de impacto (desde -1.5/-3 cm), tienen valores bajos de coercitividad de la remanencia y valores altos de S_{100mT} , aunque sin igualar los valores de la lámina de impacto. De ello se deduce que en dichas muestras la contribución de fases de baja coercitividad es mayor que en el resto de muestras (a excepción de la lámina de impacto), aunque la abundancia total de estas fases debe ser inferior a la presente en la lámina de impacto, ya que los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} son más bajos y comparables a los del resto de las muestras cretácicas y terciarias.

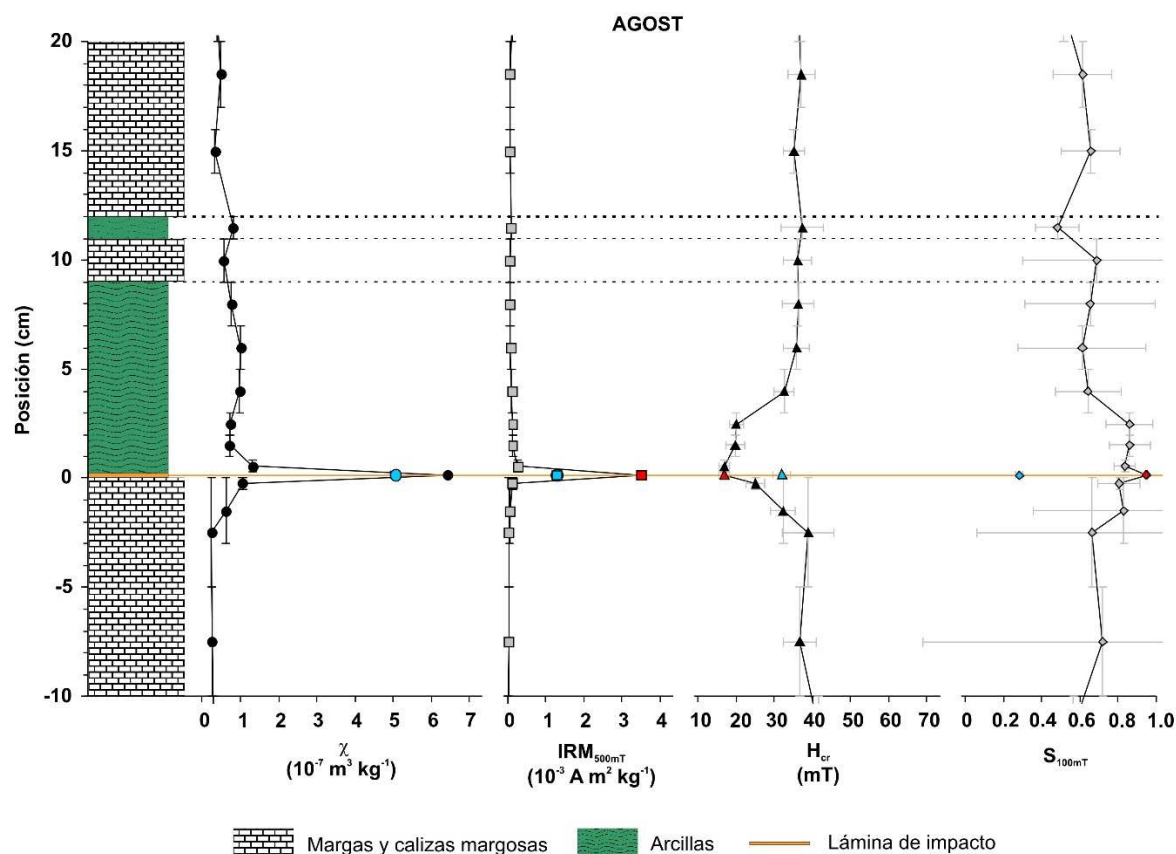


Figura 5.1.1.2. Ampliación de la Figura 5.1.1.1 en torno a la lámina de impacto. Los símbolos rojos son los valores para la lámina de impacto y los azules para el extracto de microesférulas de óxidos de hierro de la lámina de impacto.

Para ver si existe alguna tendencia en la evolución estratigráfica de los parámetros magnéticos, más allá de los valores anómalos asociados a la lámina de impacto, se pueden representar de nuevo pero quitando de la gráfica los valores correspondientes a la lámina de impacto y a las muestras contiguas. Se obtiene el resultado de la Figura 5.1.1.3, donde se pueden apreciar varias características interesantes.

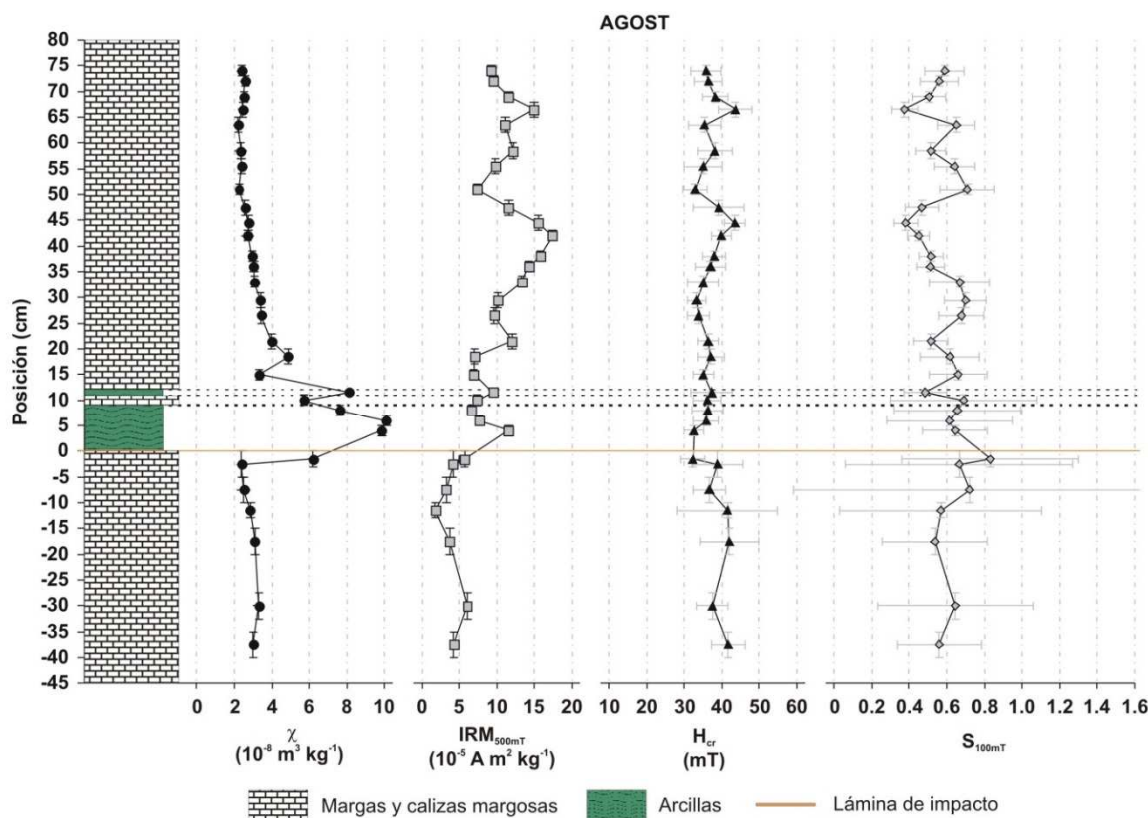


Figura 5.1.1.3. Tendencias generales en los parámetros magnéticos. Se han eliminado los valores de la lámina de impacto y las muestras de su inmediato alrededor. Se han añadido líneas verticales para una mejor apreciación de las tendencias.

La susceptibilidad magnética presenta valores bajos durante el Maastrichtiense final, incrementándose significativamente en las arcillas verdosas del límite K-T, como es de esperar por las diferencias litológicas. Pero, de forma muy interesante, los valores de susceptibilidad de los primeros centímetros de margas terciarias son superiores a los cretácicos, disminuyendo paulatinamente hasta que parecen estabilizarse en un nivel parecido, aunque algo inferior, al de las margas cretácicas. El incremento de susceptibilidad y el posterior decrecimiento hasta valores estables de fondo abarca los primeros 45-50 cm del Terciario (equivalentes a 54-60 ka según las tasas de sedimentación de Groot et al., 1989), y probablemente está directamente relacionado con cambios en la fracción de material terrígeno. Para comprobar esta relación podemos intentar corregir los valores de susceptibilidad por el contenido en carbonatos. Para ello, se ha hecho uso de los datos de contenido en carbonatos en la sección de Agost obtenidos por Martínez-Ruiz (1994). Dado que el muestreo de esta autora no coincide exactamente con el del presente trabajo, se ha tenido que efectuar una interpolación de sus datos de carbonatos. Por otra parte, aunque en ambos casos se muestreó el mismo afloramiento, no se hizo exactamente en los mismos puntos; considerando las variaciones laterales existentes en el afloramiento (por ejemplo, en el espesor de las arcillas o incluso en la apreciabilidad de la capa margosa intercalada en las arcillas del límite), se desprende que la corrección por carbonatos tiene un carácter grosero que ha de tomarse como primera aproximación. El resultado aparece en la Figura 5.1.1.4, donde además de la susceptibilidad también se ha corregido por carbonatos la IRM_{500mT} .

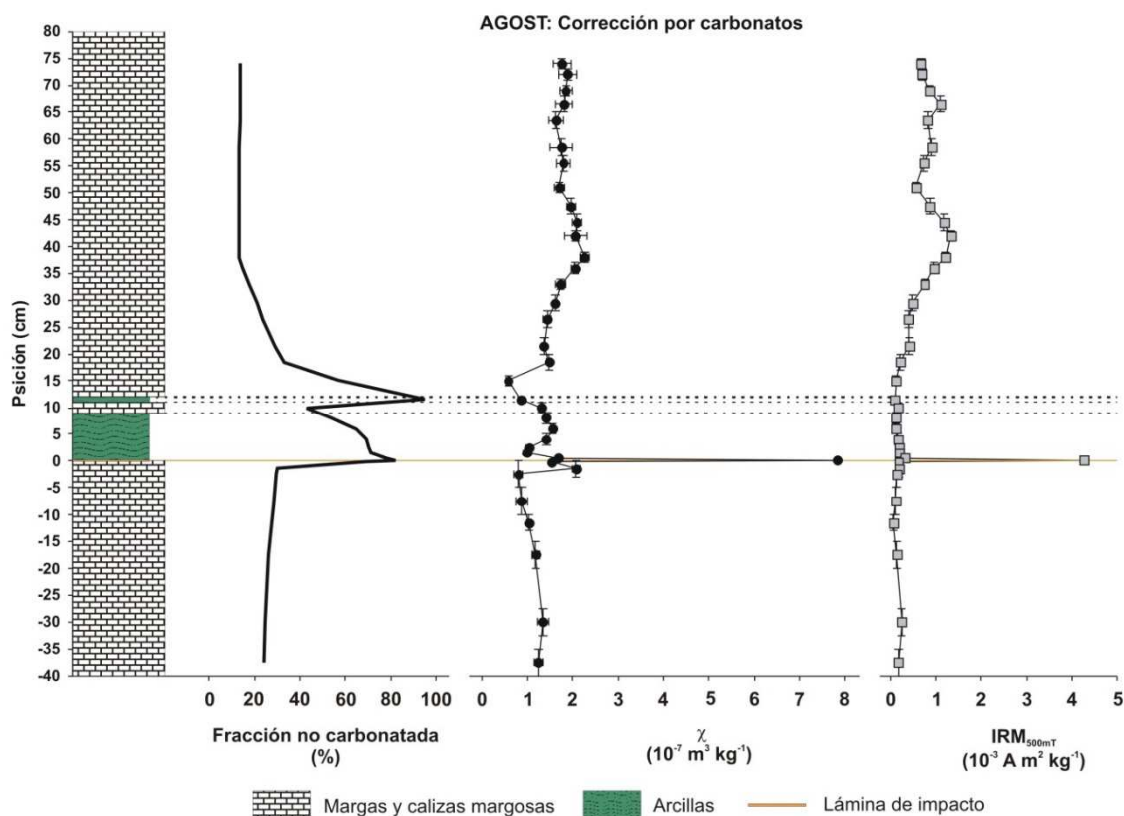


Figura 5.1.1.4. Fracción no carbonatada y susceptibilidad magnética e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ corregidas por carbonatos, Agost.

El sentido de la corrección por carbonatos consiste en que, dado que tanto la susceptibilidad como la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ están normalizadas por la masa de la muestra, un cambio en ambos parámetros puede estar reflejando simplemente un cambio en la proporción de carbonatos (diamagnéticos, susceptibilidad negativa y remanencia nula) en la muestra, sin producirse necesariamente una variación del carácter de las fases paramagnéticas y/o ferromagnéticas también presentes. La susceptibilidad está afectada por todos los minerales presentes en la muestra (diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos), mientras que la IRM refleja exclusivamente la fracción ferromagnética. La corrección por carbonatos consiste, simplemente, en hacer que la normalización por la masa que se aplica a ambos parámetros no incluya la masa de la fracción de carbonatos de la muestra, sino simplemente la masa de la fracción no carbonatada.

Tras la corrección por carbonatos (Figura 5.1.1.4) se observa, en primer lugar, que la lámina de impacto sigue estando asociada a un pico muy intenso de susceptibilidad y de IRM. Estos picos no se deben, por tanto, a una disminución de la proporción de carbonatos en la lámina de impacto (que descienden a valores del $\sim 18\%$), sino a un aumento del contenido en minerales ferromagnéticos en la fracción no carbonatada y además, como muestra la variación de la coercitividad de la remanencia, a un cambio en el carácter de dichas fases ferromagnéticas.

En segundo lugar, los valores relativamente altos de susceptibilidad de la arcilla verdosa del límite K-T sí que parecen deberse a la baja proporción de carbonatos, ya que al aplicarse la corrección dichos valores se hacen similares a los de los materiales cretácicos y terciarios. Los valores también bajos de la IRM en la arcilla verde indican que en ella no existe un enriquecimiento relativo en la fracción ferromagnética. Lo que sí se observa, en tercer lugar, es que al aplicar la corrección por carbonatos desaparece el aumento y posterior disminución paulatina de la susceptibilidad en los materiales terciarios. Dicho comportamiento, mencionado en los párrafos anteriores y apreciable en la Figura 5.1.1.3, se debe entonces a variaciones en la

proporción de carbonatos/no carbonatos. Se observa, además, que este patrón de susceptibilidad no se reproduce en el caso de la IRM_{500mT} , lo cual apunta a que el comportamiento observado en la susceptibilidad se debe a la fracción paramagnética, no a la ferromagnética. Antes se indicó que los valores de susceptibilidad, después de aumentar en las arcillas del límite, volvían a disminuir poco a poco en las margas terciarias hasta alcanzar valores algo inferiores a los presentes en las margas cretácicas. Este patrón se correlaciona estrechamente con el comportamiento de la fracción no carbonatada, donde se observa que las margas terciarias presentan una fracción de carbonatos superior a la de las margas cretácicas. Lo que se aprecia en los valores corregidos por carbonatos es, por el contrario, un aumento progresivo de los valores de susceptibilidad e IRM en las margas terciarias, así como una correlación positiva entre ambos parámetros. Esto indica una clara tendencia de aumento de la proporción de minerales ferromagnéticos en la fracción no carbonatada de los materiales terciarios.

Volviendo a la Figura 5.1.1.3, parece que la tendencia en la susceptibilidad y la IRM no se observa en el caso de la coercitividad o el cociente S_{100mT} . Estos dos parámetros se encuentran correlacionados negativamente entre sí, como es de esperar, y no presentan tendencias generales claras cuando se tienen en cuenta los márgenes de error. Ello indica que el aumento paulatino de la cantidad de minerales ferromagnéticos en los materiales terciarios no está acompañado por un cambio general en su mineralogía. Lo que sí se aprecia claramente es que en las margas terciarias existe una correlación positiva bastante buena entre las variaciones de alta frecuencia de la IRM_{500mT} (superpuestas a la tendencia general) y la coercitividad de la remanencia, coincidiendo los máximos relativos de IRM con valores mayores de coercitividad (~ 40 mT), y los mínimos relativos de IRM con valores inferiores de H_{cr} (~ 30 - 35 mT). Si nos centramos en los materiales cretácicos, parece que la correlación entre ambos parámetros es mucho menos clara, y aunque se aprecian cambios en la IRM_{500mT} , no se observan cambios significativos en H_{cr} , teniendo en cuenta los márgenes de error. Las fluctuaciones relativas de IRM reflejan, en primera aproximación, variaciones en la cantidad de material ferromagnético presente en las muestras, mientras que las variaciones de la coercitividad de la remanencia y de S_{100mT} indican cambios en las proporciones entre las fases ferromagnéticas de alta y baja coercitividad. Parece entonces que los parámetros magnéticos indican, además de la tendencia general descrita en el párrafo anterior, aumentos esporádicos en la abundancia de materiales ferromagnéticos en los sedimentos, asociados en los materiales terciarios a incrementos en las fases de alta coercitividad, mientras que en las margas cretácicas no se observan cambios claros en la coercitividad. Además, estas oscilaciones son bastante más marcadas en los materiales del Terciario basal que en los del Cretácico terminal. Las posibles implicaciones paleoambientales de estas observaciones se discutirán más adelante.

Curvas de adquisición de la IRM

Las Figuras 5.1.1.5 y 5.1.1.6 presentan las curvas normalizadas de IRM de las muestras de Agost. Como se mencionó en la Metodología, las medidas de IRM se hicieron de dos formas diferentes. Todas las muestras se midieron con un equipo *Coercivity Spectrometer*, alcanzándose campos aplicados máximos de 0.5 T (Figura 5.1.1.5). Adicionalmente, un conjunto de muestras representativo se midió haciendo uso de un imanador de pulsos para la imanación de las muestras, alcanzando valores del campo magnético aplicado superiores a los 2 T (Figura 5.1.1.6). En la Figura 5.1.1.5 se observa que todas las muestras presentan contribuciones tanto de fases de baja coercitividad como de alta, no alcanzándose la saturación. Esto se confirma con las curvas de la Figura 5.1.1.6, que llegan a los 2 T. De entre todas las muestras, la correspondiente a la lámina de impacto presenta un comportamiento claramente diferente: la fase de baja coercitividad presenta un espectro de coercitividades desplazado hacia valores menores que el resto de muestras. Las muestras cretácicas y terciarias, independientemente de su litología, presentan contribuciones de alta coercitividad muy importantes y sus espectros de coercitividades están desplazados hacia valores

mayores. Se aprecia que hay tres muestras, situadas justo por encima (+0.55 cm y +1.5 cm) y por debajo (-0.25 cm) de la lámina de impacto, que presentan un comportamiento intermedio, con fases de baja coercitividad cuyos espectros están también desplazados hacia valores bajos, aunque sin igualar los de la lámina de impacto, y con contribuciones importantes de fases de alta coercitividad. En el caso de las muestras situadas a +0.55 y -0.25 cm de la lámina de impacto, este comportamiento intermedio podría deberse al procedimiento mismo de preparación de las muestras: en el campo se recogieron fragmentos de material, bastante endurecido y compacto, que incluían la lámina de impacto y el material inmediatamente inferior y superior. Luego, en el laboratorio, se procedió a separar el material rojizo de la lámina de impacto, así como muestras correspondientes al Maastrichtiense final (-0.25 cm) y al Daniense basal (+0.55 cm). Dado el grado de dureza de los materiales, es posible que parte del material rojizo de la lámina de impacto quedase adherido a las otras dos muestras, especialmente a la situada en -0.25 cm. Esta contaminación podría ser responsable del comportamiento intermedio de las curvas de IRM. El caso de la muestra situada en +1.5 cm podría ser similar, aunque aquí la contaminación es mucho menos probable, dado que no existía contigüidad física entre esta muestra y la lámina de impacto y la separación entre ambas se realizó sin dificultades en el campo. Es más factible, por el contrario, que la fase magnética característica de la lámina de impacto, con coercitividades bajas, presente realmente una distribución estratigráfica no confinada exclusivamente a la lámina de impacto, con concentraciones aún apreciables en los 2-3 cm inmediatamente superiores, y posiblemente también en el centímetro inmediatamente inferior a la lámina de impacto.

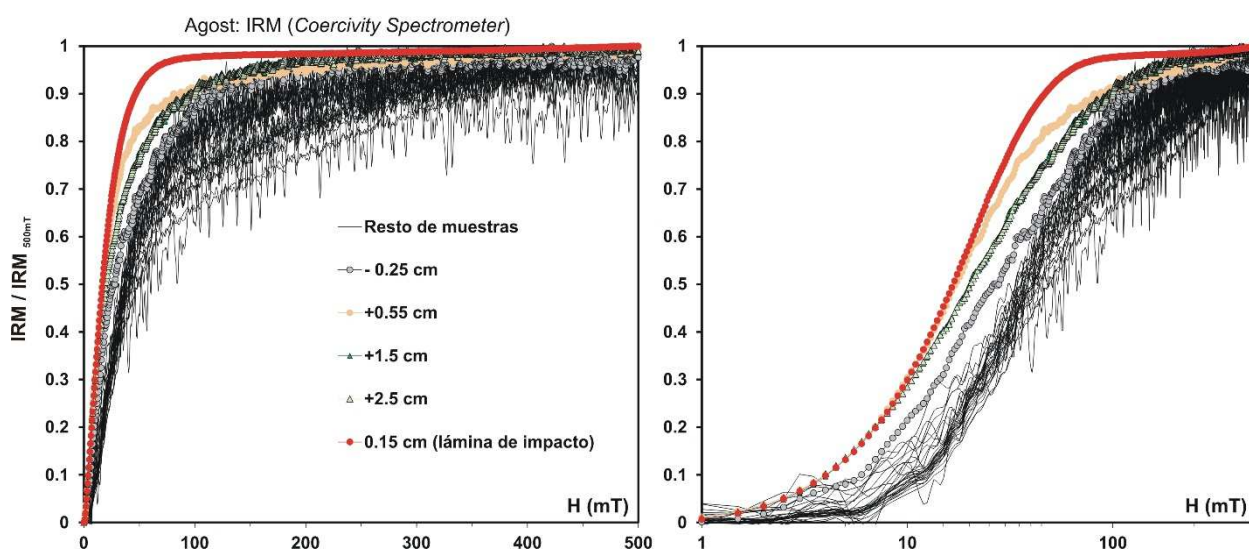


Figura 5.1.1.5. Curvas de IRM de todas las muestras de Agost, medidas con el Coercivity Spectrometer. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, el campo aplicado en escala logarítmica, para una mejor apreciación. Las curvas representadas son las de desimantación DC (direct current back-demagnetization) de la IRM, invertidas y normalizadas por el valor máximo.

El comportamiento del resto de muestras es diferente al de la lámina de impacto y extraordinariamente similar entre sí (Figura 5.1.1.5), independientemente de si se trata de margas del Maastrichtiense, arcillas verdosas del Daniense o margas del Daniense: aparecen dos contribuciones, una de baja y otra de alta coercitividad, y las únicas variaciones se deben a las distintas proporciones entre una y otra. Además, la fase de baja coercitividad tiene el espectro de coercitividades desplazado hacia valores mayores que los de la lámina de impacto. Una apreciación evidente es el elevado ruido de alta frecuencia que aparece en las curvas de estas muestras. Este ruido, de carácter instrumental, se hace patente cuando la intensidad de la imanación de las muestras es baja, como es el caso de estas litologías (ver “Metodología”). En el caso de la lámina de impacto, la intensidad era mucho mayor (ver los valores numéricos en el Apéndice

A.1) y el efecto del ruido instrumental mucho menor. Esto queda reflejado en las barras de error asociadas a los valores de los parámetros calculados a partir de estas curvas, especialmente H_{cr} y S_{100mT} .

La Figura 5.1.1.6, con campos aplicados de hasta 2 T, además de confirmar los resultados anteriores, proporciona información adicional: las fases de alta coercitividad de todas las muestras no alcanzan la saturación a 2 T. Este comportamiento sólo puede deberse a la presencia de hematites y/o goethita. Se observa además que la lámina de impacto, que en la Figura 5.1.1.5 no alcanzaba la saturación pero parecía cerca de ella, tiene una contribución muy evidente de fases de alta coercitividad que se hace patente con campos superiores a 1 T. Para comprobar esto e intentar discernir si esta fase de alta coercitividad es hematites o goethita, se realizó un tercer experimento de adquisición de IRM para otra muestra de la lámina de impacto. En este caso se utilizó de nuevo el imanador de impulsos, pero usando todo el juego de bobinas generadoras del pulso magnético, alcanzándose así los 4.92 T. Los resultados de este experimento aparecen en la Figura 5.1.1.7. Como puede observarse, la fase de alta coercitividad de la lámina de impacto presenta coercitividades comprendidas principalmente entre 1 y >5 T, y no alcanza la saturación ni aún en este campo máximo. Todo esto apunta a que se trata, principalmente, de goethita, aunque, en base a estos experimentos, no se puede descartar una contribución de hematites.

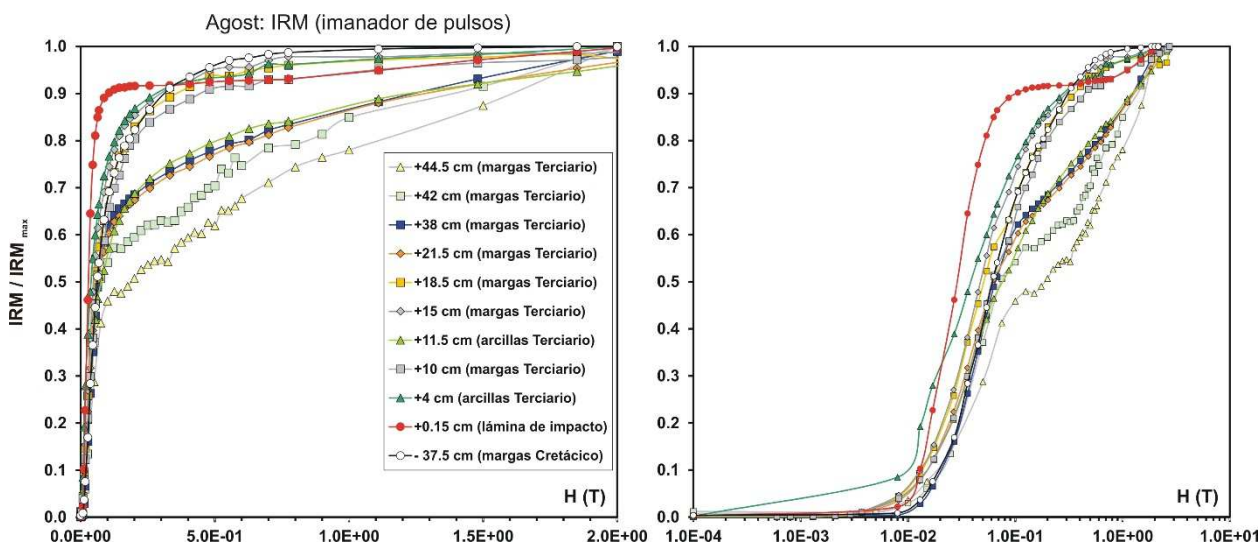


Figura 5.1.1.6. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM de un subconjunto de muestras de Agost, imanadas con un imanador de pulsos y medidas con un magnetómetro JR5. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, el campo aplicado en escala logarítmica.

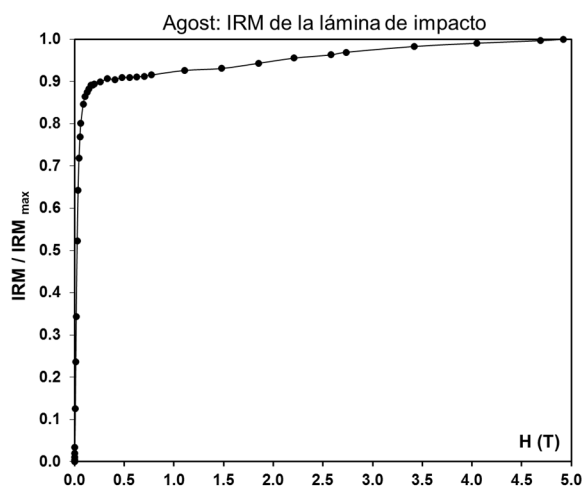


Figura 5.1.1.7. Curva de adquisición de la IRM de la lámina de impacto de Agost (imanador de pulsos).

Espectros de coercitividades

La **Figura 5.1.1.8** muestra los resultados del cálculo del espectro o distribución de coercitividades de la remanencia para muestras de la lámina de impacto de Agost, medidas con el Coercivity Spectrometer hasta 500 mT y con el imanador de pulsos hasta 4.92 T. Se muestran también los resultados de la modelización del espectro mediante funciones SGG (*Skewed Generalized Gaussian distributions*) con el programa GECA. En la Tabla 5.1.1 se recogen 6 parámetros que caracterizan del espectro de coercitividades (además de H_{cr}). Los dos primeros, H_{pico} y H_{pico2} , corresponden a los valores de campo magnético para los que la distribución de coercitividades presenta un máximo, el primero calculado a partir de la diferenciación numérica directa de la curva de IRM y el segundo a partir del espectro ajustado con el programa CODICA del paquete de software MAG-MIX (ver el **Capítulo 3 de Metodología**). Los otros 4 parámetros (MAF=*median acquisition field*, DP=*dispersion parameter*, s =*skeweness* y k =*kurtosis*) caracterizan las distribuciones de coercitividades de las componentes obtenidas con GECA para modelar el espectro de coercitividades ajustado previamente con CODICA. Como se explica en la Metodología, estas componentes son funciones SGG, funciones log-normales generalizadas con asimetría (s) y curvatura no gaussiana (k). Para modelizar la curva obtenida con el *Coercivity Spectrometer* parece que estadísticamente bastaría con una componente, pero los datos obtenidos con el imanador de pulsos indican que hacen falta dos componentes, una de baja y otra de alta coercitividad, que no llega a saturar ni a 4.92 T y por tanto no se resuelve bien.

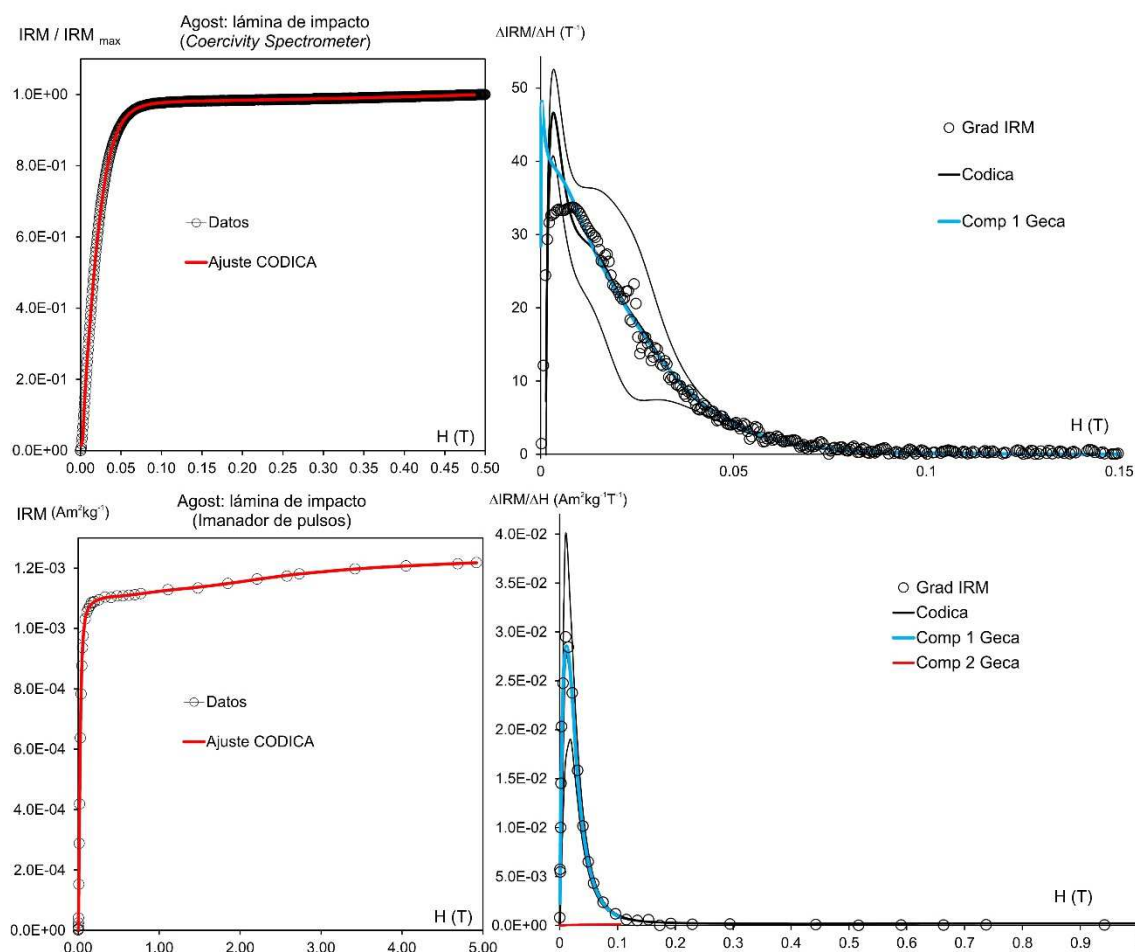


Figura 5.1.1.8.. Análisis del espectro de coercitividades de muestras de Agost. Izquierda: curvas de IRM medidas (negro) y ajustadas con CODICA (rojo). Derecha: distribución de coercitividades (diferenciación directa, círculos blancos; ajustado con CODICA, líneas negras) y componentes ajustadas con GECA.

Tabla 5.1.1. Parámetros del espectro de coercitividades de varias muestras de la lámina de impacto de Agost.

Muestra	H _{cr} (mT)	H _{pico} (mT) ^a	H _{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S ^c	K ^c
Agost, lámina impacto (Coercivity Spectrometer)	17 ± 1	8	3	15	10	-1.21	2.1
Agost, lámina impacto (Pulsos, hasta 4.92 T)	-	11	13	22	13	-0.37	0.61
		?	~2200	10200	7200	-0.28	0.91

(a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro obtenido por diferenciación directa de la curva de IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA; cuando se presentan varios valores se refieren a las distintas componentes necesarias para ajustar el espectro.

Desimanación térmica de la IRM

Además de las curvas directas e inversas de adquisición de la IRM, se han llevado a cabo experimentos de desimanación térmica de IRMs impartidas en tres ejes ortogonales (siguiendo el procedimiento descrito por Lowrie, 1990). Para ello, como se describe en el capítulo de “Metodología”, se prepararon varias muestras representativas de las distintas litologías mediante consolidación con silicato sódico. Se impartió a las muestras una IRM en tres ejes ortogonales, aplicando con un imanador de impulsos campos magnéticos de 2 T, 0.4 T y 0.12 T en los tres ejes. Después de procedió a desimanas las muestras mediante incrementos progresivos de temperatura, entre 20 y 700° C, midiendo la imanación tras cada paso con un magnetómetro de muestra rotante JR5 (Agico). Como herramienta de control de los posibles cambios químicos y mineralógicos durante el calentamiento, se midió la susceptibilidad magnética tras cada uno de los pasos de calentamiento. Los resultados de este experimento aparecen en la Figura 5.1.1.9.

Se observa que en las cuatro muestras la imanación es más intensa en el eje de bajo campo (0.12 T), indicando que la fase dominante es de baja coercitividad. En dicho eje, todas las muestras presentan un espectro de temperaturas de desbloqueo bastante amplio, apreciándose una caída paulatina de la imanación hasta temperaturas máximas de desbloqueo de 550-600° C. La lámina de impacto es algo distinta: la temperatura de desbloqueo máxima del eje de 0.12 T es de 450-500° C, apreciándose caídas parciales de la imanación alrededor de 150-200 y 300-350° C, y una caída final en 450-500° C. En la lámina de impacto, el eje de mayor campo (2 T) presenta caídas en torno a 80 y a 675° C, indicando la presencia tanto de goethita como de hematites. El eje intermedio (0.4 T) muestra un comportamiento errático con intensidades mucho menores, indicando que la imanación en este eje es despreciable y debiéndose las fluctuaciones a la proyección sobre él de la imanación de los otros ejes, especialmente la del eje de 0.12 T, fruto de los inevitables pequeños errores de orientación de la muestra durante la medida de la imanación.

En el resto de muestras, el comportamiento de los ejes intermedio y alto (0.4 y 2 T) es poco claro, con imanaciones bajas y fluctuaciones, y caídas paulatinas por debajo de 600° C. Probablemente, este comportamiento se debe a errores de orientación y a la baja intensidad de la imanación en estas muestras. Una excepción es el caso de la muestra situada en +38 cm (margas terciarias), que muestra una fuerte caída de la imanación del eje de 2 T entre los 20 y los 75° C, indicando la presencia de goethita, y una posible caída en 250-275° C en el eje de 0.4 T, quizá debida a sulfuros de hierro. En ninguna de estas tres muestras se detecta la presencia significativa de hematites, aunque las bajas intensidades nos indican que estamos en el límite de resolución del experimento.

La evolución de la susceptibilidad magnética durante el calentamiento (Figura 5.1.1.9 F) muestra aumentos apreciables por encima de 400° C para todas las muestras, indicando que por encima de dicha temperatura se producen cambios químicos y mineralógicos irreversibles en todas las muestras.

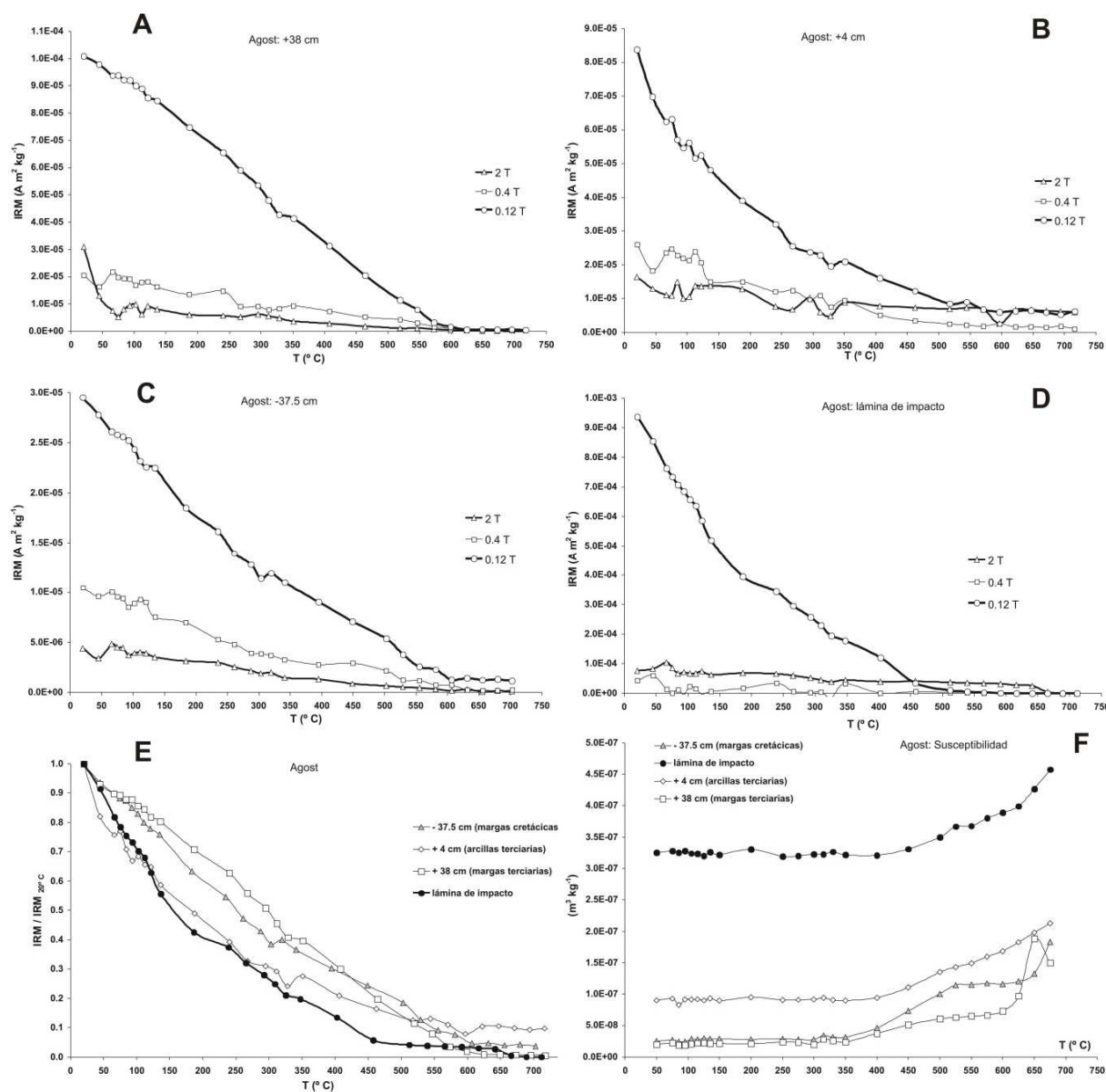


Figura 5.1.1.9. Desimanación térmica de la IRM en tres ejes ortogonales para las muestras de Agost. A) Muestra situada a +38 cm, margas terciarias. B) Muestra situada a +4 cm, arcillas terciarias. C) Muestra situada a -37.5 cm, margas cretácicas. D) Lámina de impacto. E) Intensidad total de la IRM, normalizada, en función de la temperatura, para todas las muestras. F) Evolución de la susceptibilidad magnética de todas las muestras con el calentamiento.

Ciclos de histéresis

La relación señal/ruido de los ciclos de histéresis (imaneación en presencia de campo externo) obtenidos varía mucho. La calidad de los ciclos es muy buena en el caso de la muestra de la lámina de impacto, algo peor para muestras de la arcilla del límite K-T y mucho peor para muestras de margas tanto Danienses como Maastrichtienses (ver Figura 5.1.1.10). No obstante, con el procedimiento descrito en la Metodología, se han realizado estimaciones bastante aceptables de los cuatro parámetros de histéresis más usuales (H_c , H_{cr} , M_{rs} , M_s), una vez corregidos los ciclos por la fuerte tendencia lineal debida a la fracción paramagnética.

Como se observa en la Figura 5.1.1.10, el ruido instrumental cobra mucha importancia para muestras de débil imanación y sobre todo para campos altos. Esto hace que, para este tipo de muestras, la corrección paramagnética deba calcularse a partir de campos de alrededor del 50% del campo máximo (es decir a partir de 250 mT). Si la corrección lineal se calcula a partir de valores más elevados del campo (por ejemplo 400 mT, correspondiente a un 80% del campo máximo), en algunas muestras se pueden obtener resultados insatisfactorios, como por ejemplo valores negativos de M_s , debido a que el ruido es tan alto e irregular para campos elevados que la pendiente así calculada puede no ser representativa de la tendencia lineal general. Por tanto, para muestras débiles la corrección paramagnética se ha realizado a partir del 50%, mientras que para muestras intensas (lámina de impacto) se puede hacer perfectamente a partir del 80%. No obstante, para las muestras problemáticas, al modificar el % de la corrección el resultado que puede variar significativamente es M_s , mientras que las variaciones de H_c son mínimas y prácticamente independientes del %, siempre que éste se mueva en un rango razonable entre el 50 y el 80%.

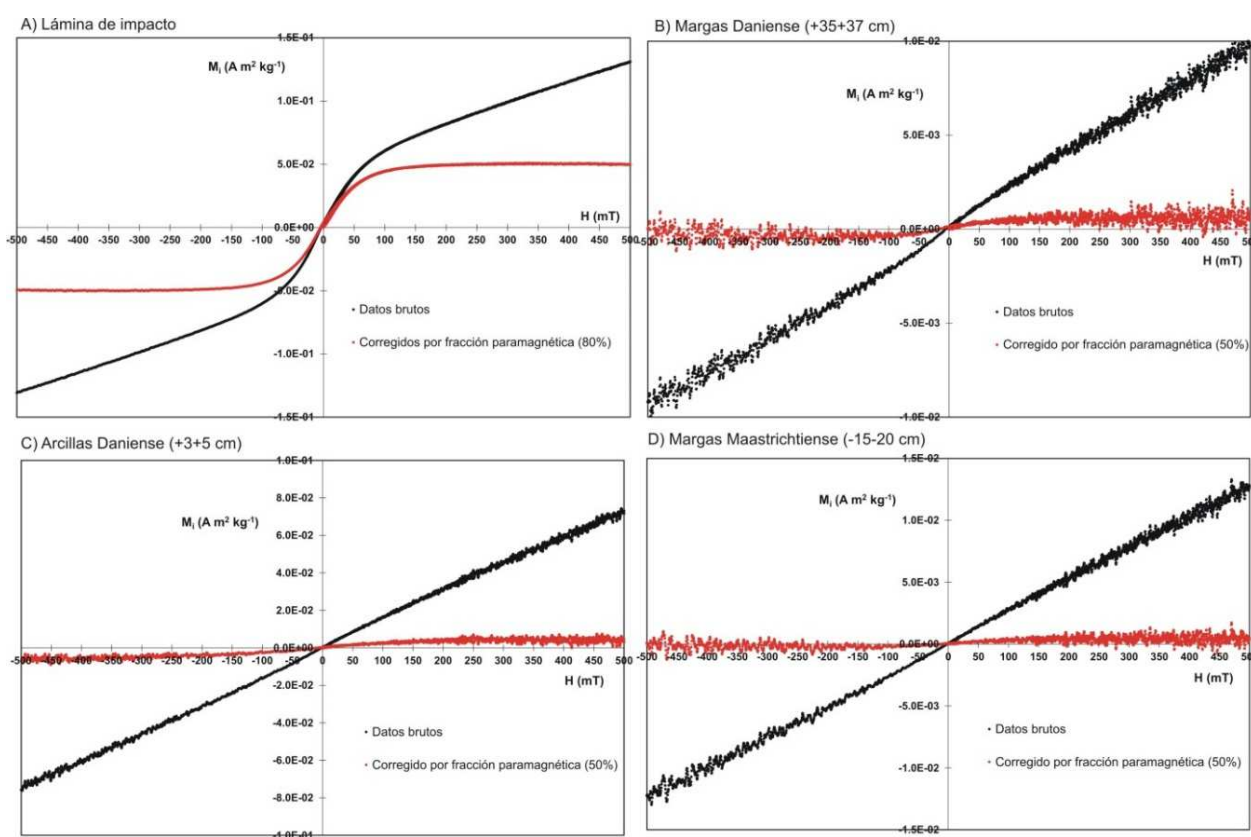


Figura 5.1.1.10. Ejemplos de ciclos de histéresis para muestras de Agost: A) Lámina de impacto (muy buena señal/ruido); B) Margas Daniense (muy mala señal/ruido); C) Arcillas Daniense (regular-mala señal/ruido); D) Margas Maastrichtiense (muy mala señal/ruido). En negro, datos originales; en rojo, tras efectuar la corrección por fracción paramagnética.

En la Figura 5.1.1.11 se ha trazado un diagrama de Day para todas las muestras de Agost (ya corregidas por fracción paramagnética). Los datos se representan junto con sus errores correspondientes (ver Metodología para el procedimiento de cálculo). También aparecen los límites de las zonas correspondientes a los diferentes estados magnéticos (SD monodominio, PSD pseudomonodominio, MD multidominio) estimados por Dunlop (2002) para magnetitas y titanomagnetitas. Las curvas 1, 2 y 3 (azul, rojo y verde) son así mismo las curvas de Dunlop (2002) calculadas para mezclas de dos términos, uno de magnetita monodominio y otro de magnetita multidominio. Para estas curvas se han representado puntos a intervalos del 5% de mezcla (porcentaje de la fracción MD). En general, los diagramas de Day serán más útiles para muestras dominadas por magnetitas o titanomagnetitas. Para el resto de minerales no existen análisis cuantitativos ni curvas de mezcla de términos como las de Dunlop (2002), aunque sí hay información empírica

disponible sobre las regiones del diagrama que suelen cubrir los diferentes minerales ferromagnéticos. En la Figura 3.6 se muestra la recopilación de datos de Peters y Dekkers (2003), con la que se tiene una idea de las zonas cubiertas por los distintos minerales. Para las muestras de Agost, las curvas de adquisición y desimación de la IRM, los valores de H_{cr} y S_{100} y los experimentos termomagnéticos, ya nos han indicado que en la mayoría de las muestras aparece una mezcla variable de minerales de baja coercitividad (con coercitvidades similares a las típicas para magnetitas y titanomagnetitas) y de alta coercitividad. Aunque los parámetros de histéresis están sin duda influidos por las fases de alta coercitividad, se encuentran dominados por las de baja coercitividad. Por tanto, el diagrama de Day puede servir para estimar las propiedades de la fracción de baja coercitividad.

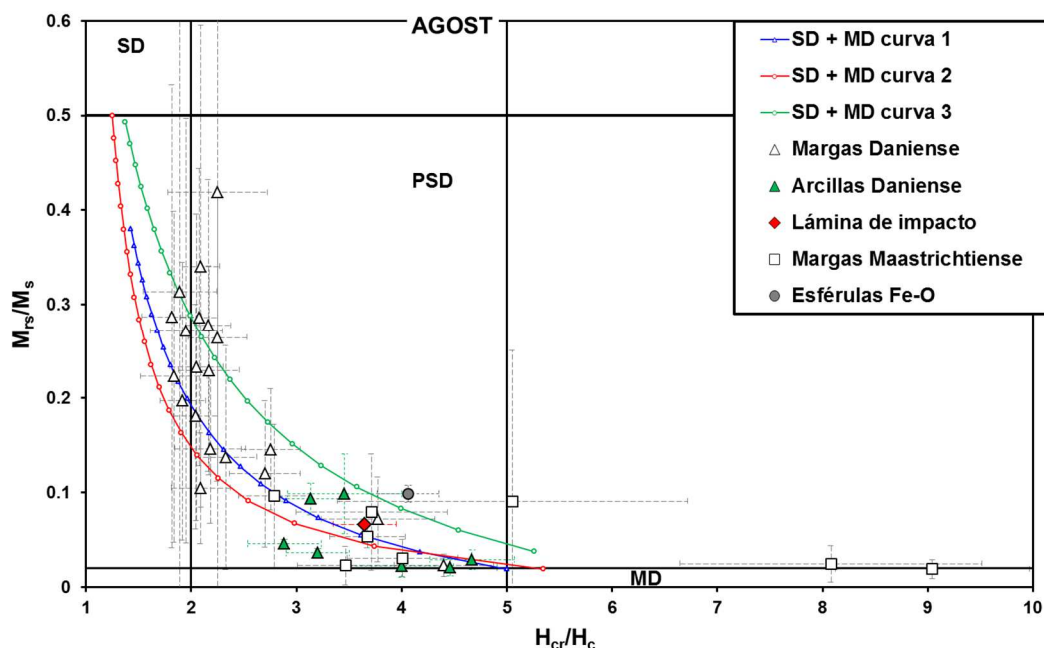


Figura 5.1.1.11. Diagrama de Day para las muestras de Agost, con los límites y curvas calculados por Dunlop (2002).

La mayoría de las muestras de Agost cae en la región pseudomonodominio, interpretable también como mezcla de poblaciones mono y multidominio en proporción variable. Algunas muestras de margas del Maastrichtiense aparecen desplazadas muy a la derecha, debido a que los valores de H_{cr} están muy influidos por la fracción de alta coercitividad, originando por tanto valores anormalmente elevados del cociente H_{cr}/H_c . Esto mismo se observa para el extracto de esférulas de Fe-O de la lámina de impacto, y probablemente para algunas muestras de margas del Daniense, que aparecen ligeramente desplazadas a la derecha de la región definida por las curvas 1, 2 y 3. Este desplazamiento es compatible con la presencia de goethita en estas muestras. A pesar de estas complicaciones y de la magnitud de las barras de error, la Figura 5.1.1.11 apunta un resultado muy interesante: hay una tendencia clara hacia la región SD para las margas del Daniense. Tanto las margas del Maastrichtiense como las arcillas del Daniense basal aparecen en la región de mezcla más rica en términos multidominio, mientras que las margas Danienses presentan más abundancia relativa de monodominio, es decir tamaños de grano menores.

Para apreciar con mayor claridad cualquier posible tendencia estratigráfica subyacente en el diagrama de Day, en la Figura 5.1.1.12 se ha añadido un nuevo eje (vertical) donde se representa la posición estratigráfica de cada muestra; los límites y curvas de Dunlop (2002) se representan en el plano horizontal de la gráfica. Se han omitido las barras de error para facilitar la visualización. Aunque no sea perfecta ni monótona, parece apreciarse una tendencia estratigráfica, principalmente en las margas del Daniense, acercándose las muestras hacia la región SD a medida que se asciende por la columna estratigráfica. Esto

apunta, probablemente, a variaciones estratigráficas en la distribución de tamaños de la fracción ferromagnética de baja coercitividad, con tamaños de grano menores en las margas del Daniense que en las arcillas del límite y que en las margas del Maastrichtiense, y con una tendencia a la disminución del tamaño de grano hacia el techo de la sección.

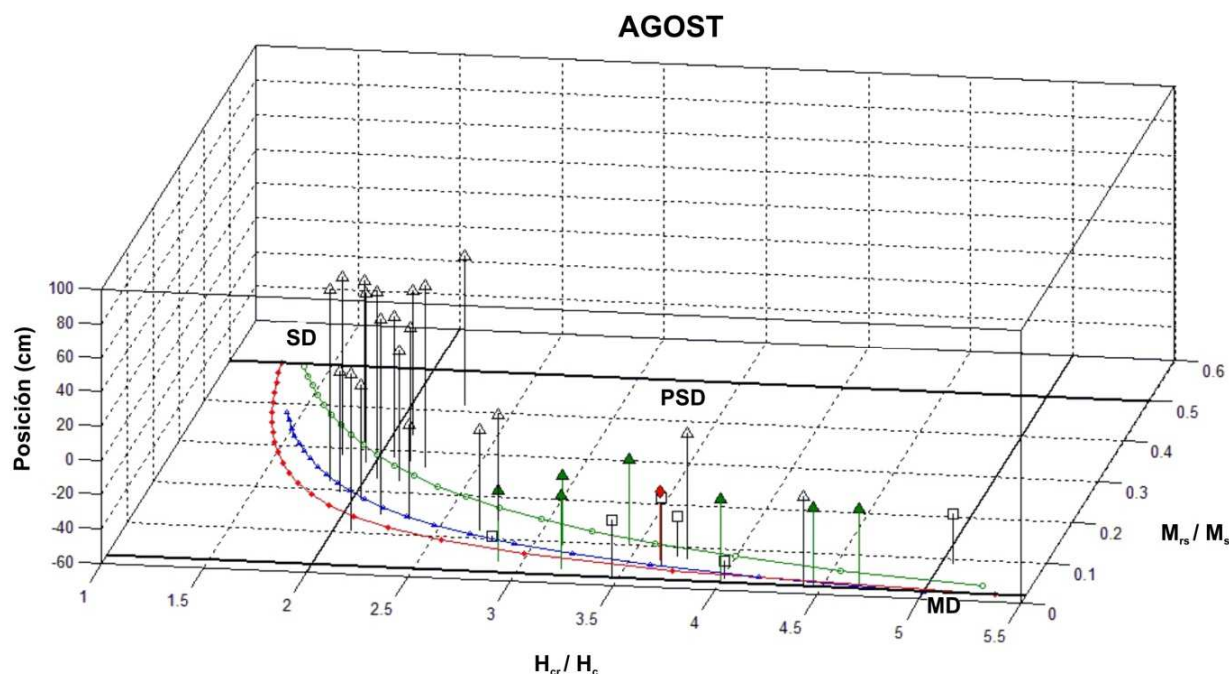


Figura 5.1.1.12. Expansión estratigráfica (3D) del diagrama de Day, con la posición estratigráfica de las muestras en el eje z. Los símbolos son los mismos que en la Figura 5.1.1.11.

Curvas termomagnéticas de la lámina de impacto

Para obtener la máxima información posible acerca de la identificación de los minerales magnéticos presentes en la lámina de impacto de Agost se han realizado una serie de medidas termomagnéticas de la imanación inducida en un campo magnético externo constante en función de la temperatura. En total, se han analizado 4 muestras distintas de la lámina de impacto (muestra total), en dos instrumentos diferentes: dos muestras se analizaron con la balanza de Curie del laboratorio de paleomagnetismo del ETH (Zürich, Suiza), siendo el campo magnético aplicado de 1 T y la temperatura máxima de 780° C; otras dos muestras se analizaron con la balanza de traslación VFTB del laboratorio de paleomagnetismo de Madrid, una de ellas bajo un campo de 70 mT y alcanzando una temperatura máxima de 700° C, y la segunda bajo un campo de 1 T y llegando a una temperatura de 800° C, midiéndose además en este caso una segunda curva (de calentamiento y enfriamiento) para comprobar la estabilidad de las nuevas fases generadas durante el primer calentamiento, dado que la primera curva termomagnética era irreversible en todas las muestras. Los experimentos se realizaron en atmósfera normal (oxidante). Los resultados pueden verse en la Figura 5.1.1.13. Además, se efectuaron algunas medidas similares en muestras de otras posiciones estratigráficas, tanto de la arcilla del límite como de las margas cretácicas y terciarias, pero el contenido en ferromagnéticos era tan bajo que las curvas obtenidas mostraban con claridad sólo el efecto de la fracción paramagnética, sin aportar datos relevantes sobre las fases ferromagnéticas.

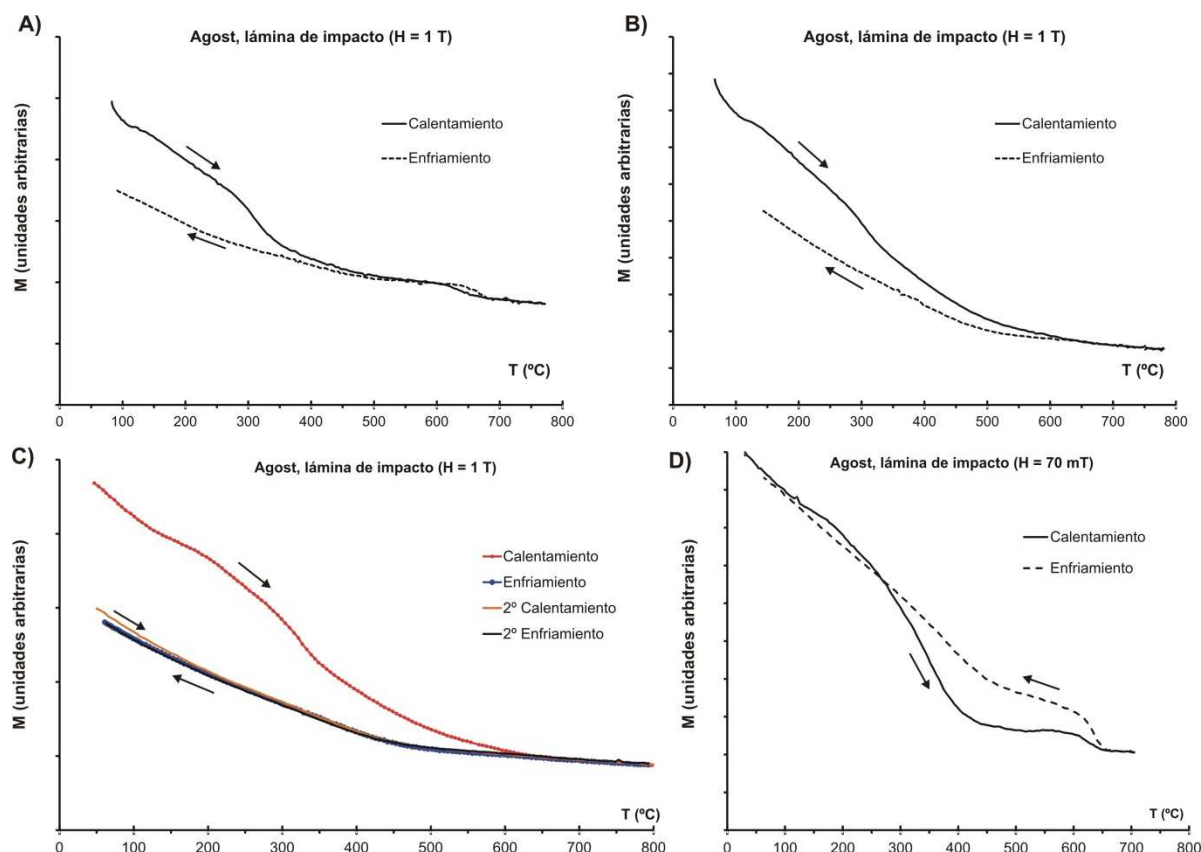


Figura 5.1.1.13. Curvas termomagnéticas de diferentes muestras totales de la lámina de impacto de Agost. A) y B) Balanza de Curie de Zürich. C) y D) Balanza de traslación de Madrid. Nótese los diferentes campos aplicados y distintas temperaturas máximas alcanzadas en los experimentos.

Todas las muestras de la lámina de impacto tienen un comportamiento muy similar, que puede resumirse en los siguientes puntos:

- La curva de calentamiento presenta una caída fuerte por debajo de 100-120° C, indicando la presencia de goethita. Esta caída es menos visible en el experimento en el que el campo externo fue de 70 mT, lo cual es esperable dadas las altas coercitividads de la goethita.
- Aparecen disminuciones progresivas de la imanación por debajo de ~500° C, con posibles inflexiones alrededor de los 200-250° C y los 300-350° C, según las muestras. En el experimento con H=70 mT, en el que cabe esperar una mayor influencia de las fases de baja coercitividad y una señal menor de los minerales de alta coercitividad y sobre todo de los paramagnéticos, se aprecian claramente dos caídas en 200-250° C y en 350-400° C.
- Al menos dos muestras (A y D) presentan curvas de calentamiento con caídas claras por encima de 600° C, indicando la presencia de hematites.
- Todos los experimentos indican comportamiento irreversible, siendo las curvas de enfriamiento distintas de las de calentamiento, lo que implica que el proceso de calentamiento produce transformaciones químicas/mineralógicas importantes e impide el cálculo unívoco de temperaturas de Curie, no es posible distinguir con total seguridad si las temperaturas son de Curie o de transformación química o mineralógica.

- Todas las curvas de enfriamiento, excepto en el caso D, presentan imanaciones inferiores a las curvas de calentamiento y desaparición del comportamiento característico entre 100 y 400-500° C. Por tanto, las fases responsables de ese comportamiento son transformadas durante el calentamiento y las nuevas fases tienen menor imanación de saturación. Estas nuevas fases son a su vez estables frente a un segundo calentamiento, como demuestra el experimento C), y tienen temperaturas de Curie distribuidas uniformemente por debajo de 450-500° C
- Al menos en dos casos (A y D), las curvas de enfriamiento presentan caídas por encima de 600° C debidas a la presencia de hematites, siendo su importancia mayor que en las respectivas curvas de calentamiento, que también presentaban signos de hematites.
- En las curvas de enfriamiento no aparece ningún vestigio de goethita, lo cual es esperable dado que este mineral es inestable frente a calentamientos por encima de 250-400° C, rango en el que experimenta deshidratación (deshidroxilación, para ser más precisos) y transformación en hematites.

A partir de estas observaciones se pueden sacar algunas conclusiones. Está claro que en las muestras de la lámina de impacto se identifica la presencia de goethita, con temperaturas de Néel/Curie en el rango 80-120° C y que por tanto es responsable de la disminución de la imanación de saturación observada a esas temperaturas. Además, la goethita tiene temperaturas de transformación de 250-400° C, por lo que puede ser responsable también, al menos parcialmente, de las caídas en la imanación observadas a esas temperaturas. En este punto cabe hacer un inciso para clarificar por qué la goethita, que como decimos tiene temperaturas de Néel inferiores a 120° C, puede originar caídas en la imanación entre 250 y 400° C. La explicación reside en el hecho de que, por encima de la temperatura de Néel pero por debajo de su temperatura de deshidratación (250-400° C), la goethita mantiene su estructura y se comporta paramagnéticamente, con un valor de susceptibilidad magnética tal que su imanación inducida puede ser significativa. Al alcanzar los 250-400° C, se transforma en hematites, generalmente de grano muy fino, que puede tener una imanación inducida menor que la goethita original, apareciendo esto en la curva termomagnética como una caída a partir del punto de transformación de la goethita (Dekkers, 1988). Además, la deshidratación de la goethita promueve la aparición de una nueva fase de vapor en el interior de la muestra que favorece la difusión iónica y actúa de catalizador, proporcionando un medio eficiente para transformar otras fases minerales presentes, cuya imanación puede verse afectada en el mismo rango de temperaturas (Dekkers 1988). En el Apéndice A.2 se han recogido algunos experimentos termomagnéticos y de histéresis y remanencia realizados con muestras de goethita natural, pudiéndose apreciar el comportamiento típico de este mineral, que en muestras naturales aparece muy frecuentemente asociado a intercrecimientos de hematites secundaria. En estas goethitas aparecen usualmente caídas de la imanación importantes en el rango 300-400° C.

Aunque como se ve las caídas en la imanación por debajo de 400° C son explicables por la presencia de goethita, también podría haber otras fases magnéticas originales en la lámina de impacto parcialmente responsables de dichas caídas. Candidatos potenciales pueden ser diversos sulfuros de hierro ($T_c = 300-330^\circ\text{C}$) o fases tipo magnetita/maghemita con distintos grados de sustitución catiónica (que rebajen su T_c), como las espinelas ricas en Mg y Ni con elevados estados de oxidación que sabemos están presentes en la lámina de impacto de numerosas secciones, entre ellas Caravaca (muy cercana a Agost y parecida en muchos aspectos). Comparando las curvas obtenidas con campos de 70 mT y 1 T se observa que la caída en 250-400° C gana en importancia relativa con $H=70\text{ mT}$, de donde se deduce que se debe, al menos parcialmente, a una fase de baja coercitividad, lo que apunta a las espinelas ricas en Mg y Ni como mineral responsable. Tanto la

goethita como estas otras fases son destruidas durante el calentamiento, la goethita según el proceso habitual de deshidroxilación que origina hematites, los sulfuros de hierro por oxidación primero a magnetita y luego a hematites y las espinelas ricas en Mg y Ni con elevados estados de oxidación posiblemente por oxi-exsolución e inversión en hematites. No es posible discernir si la hematites evidenciada en las curvas de calentamiento A y D es una fase original en las muestras, si es producto del propio calentamiento, o ambas cosas. No obstante, los experimentos de desimanación térmica de la IRM (ver Figura 5.1.1.9) evidenciaron la presencia de hematites, por lo que la hematites detectada en las curvas termomagnéticas es probablemente una mezcla de hematites original y de hematites creada durante el calentamiento a partir de la goethita y quizás también a partir de esas otras fases con temperaturas de Curie/transformación por debajo de 400-500° C.

Extractos magnéticos y esférulas de óxidos de hierro

Además de analizar la muestra total de la lámina de impacto se han llevado a cabo diversos experimentos tanto en un extracto manual de esférulas de óxidos de hierro como en varios extractos magnéticos de la lámina de impacto. Algunos de los resultados para las esférulas se han presentado ya en apartados anteriores. Como ya se mencionó en la “Metodología”, las esférulas de Fe-O se separaron manual y mecánicamente una a una con ayuda de una lupa binocular (ver Figura 5.1.1.14). Además de las esférulas, se separó manualmente una cierta cantidad de concreciones rojizas, formadas aparentemente por agregados de esférulas unidas por una matriz de óxidos de hierro indiferenciada; este extracto, que se midió por separado, se denomina en las figuras y tablas siguientes “Concreciones Fe-O”. Para la obtención de los extractos magnéticos de la lámina de impacto se utilizaron dos técnicas distintas. Una de ellas, la más sofisticada, se basó en el paso de una disolución acuosa de material de la lámina de impacto a través de una trampa magnética, mediante el uso de una bomba peristáltica, un circuito cerrado y varios imanes de neodimio-boro (= extracto magnético peristáltico). Como veremos después, esta técnica ha demostrado ser poco eficiente para el tipo de muestra que se analiza. Veremos también que con dicha técnica el extracto que se consigue es prácticamente idéntico al extracto de esférulas de Fe-O obtenido manualmente, al menos en cuanto a su comportamiento magnético.



Figura 5.1.1.14. Fotografía de esférulas de óxidos de hierro de la lámina de impacto de Agost, después de calentarlas hasta 800° C, tomada con una lupa binocular con cámara fotográfica digital acoplada. La escala de fondo está en mm.

El segundo procedimiento de extracción magnética, mucho más sencillo, consistió en remover manualmente varios imanes de neodimio-boro, envueltos en una bolsa plástica, en el seno de una disolución acuosa de material de la lámina de impacto, colocada en una pequeña cubeta. Tras quedar adherida a los imanes, la fracción magnética se retiraba a otra cubeta con ayuda de agua destilada, donde se dejaba secar a temperatura ambiente hasta obtener el concentrado magnético (extracto magnético manual). La Tabla 5.1.1.1 recoge los valores de los parámetros magnéticos (χ , IRM_{500mT} , H_{Cr} , S_{100mT}) tanto para la muestra total de la lámina de impacto como para sus diferentes extractos, así como una estimación de sus errores.

Se observa que los mayores valores de χ y de IRM_{500mT} , normalizados por la masa, corresponden a la muestra total de la lámina de impacto. Esto implica que ninguno de los extractos obtenidos está más enriquecido en la fracción ferromagnética característica de la muestra total, concluyendo que, en este caso, los procedimientos utilizados no han tenido mucho éxito. Se ve también que los valores de H_{cr} y S_{100mT} de los extractos indican la presencia de una mayor proporción de fases de alta coercitividad que en la muestra total, como sucede también en el extracto de esférulas de Fe-O y en las concreciones de Fe-O. Parece entonces que los procedimientos de extracción magnética no son eficientes a la hora de aislar la fracción de baja coercitividad que otorga a la lámina de impacto sus características magnéticas singulares. El extracto magnético manual es el más parecido a la muestra total, aunque el valor de S_{100mT} indica que aparecen fases de alta coercitividad en mayor proporción. En definitiva, parece que los procedimientos de extracción magnética tienden a obtener material magnéticamente similar a las microesférulas de Fe-O, más ricas en la fracción de alta coercitividad. Esto puede explicarse porque la muestra total está compuesta por una gran proporción de arcilla (esmectita), en cuya matriz parece hallarse dispersa en mayor medida la fase magnética de baja coercitividad, y un buen número de esférulas de Fe-O de tamaños muy superiores a la fracción arcillosa. Al proceder a la extracción magnética el primer paso es la eliminación de parte de la arcilla mediante decantación y lavado, y por tanto se empobrece la muestra en cualquier fracción ferromagnética de grano muy fino (tamaño arcilla). Esto se hace para disminuir las posibilidades de floculación de la arcilla en la disolución acuosa de la que se va a extraer la fracción magnética, puesto que dicha floculación hace que cualquier posible grano ferromagnético se vea rodeado de arcilla, con la consiguiente disminución de la relación imanación/masa para el agregado arcilla+grano ferromagnético y la consiguiente pérdida de efectividad de la separación magnética. Una vez realizado el lavado, la muestra obtenida es más rica en la fracción no arcillosa, es decir en esférulas de Fe-O y otros fragmentos relativamente grandes, quedando también una cierta fracción arcillosa con la que se mezclarán granos ferromagnéticos pequeños (de tamaño arcilla). Estos granos pequeños aparecerán rodeados de arcilla, que flocula en solución, y por tanto la extracción magnética, tanto manual como peristáltica, separará con mayor dificultad la fracción ferromagnética de grano fino dispersa en la matriz arcillosa (que además ha sido eliminada parcialmente durante el lavado inicial) que la fracción de grano grueso, compuesta principalmente por microesférulas de Fe-O y fragmentos similares.

Tabla 5.1.1.2. Parámetros magnéticos Agost: lámina de impacto y extractos.

Muestra	χ (m^3kg^{-1})	IRM_{500mT} (Am^2kg^{-1})	H_{cr} (mT)	S_{100mT}
Lámina de impacto: muestra total	$6.420 \cdot 10^{-7} \pm 8 \cdot 10^{-10}$	$3.50 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	16.8 ± 1.4	0.95 ± 0.01
Esférulas Fe-O	$5.1 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	$1.29 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	32 ± 2	0.28 ± 0.02
Concreciones Fe-O	$4.05 \cdot 10^{-7} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	$1.44 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	29 ± 2	0.39 ± 0.02
Extracto magnético manual	$6.2 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	$2.56 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	17 ± 2	0.74 ± 0.02
Extracto magnético peristáltico	$1.5 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-8} *$	$6.5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	25 ± 2	0.44 ± 0.03

(*) Calculada a partir de la parte inicial del ciclo de histéresis, no se pudo medir directamente debido a que la masa del extracto era demasiado pequeña para la sensibilidad del puente de susceptibilidad (KLY-3).

A pesar de lo anterior, es interesante realizar experimentos adicionales sobre los extractos, pues, aunque no se haya logrado concentrar la fracción ferromagnética de baja coercitividad respecto a la de alta coercitividad (sino más bien lo contrario), sí se ha conseguido disminuir la proporción de material no ferromagnético en general. La Figura 5.1.1.15 muestra las curvas de adquisición de la IRM para los diferentes extractos, tanto en escala lineal como logarítmica (para apreciar mejor diferencias a campo bajo). Las curvas de IRM de las esférulas de Fe-O, de las concreciones de Fe-O y del extracto magnético peristáltico son prácticamente idénticas. Esto indica en primer lugar que las dos últimas muestras deben estar formadas principalmente por esférulas y fragmentos de esférulas. La Figura 5.1.1.15 C muestra la curva completa de

IRM para las esférulas de Fe-O, incluyendo tanto la adquisición de la IRM (H aumentando de 0 a 0.5 T), la relajación (H disminuyendo de 0.5 a 0 T) y la desimanación DC (H aumentando en dirección contraria, de 0 a -0.5 T). Es evidente la presencia de dos fases, una primera de baja coercitividad que parece saturar antes de los 100 mT, y una segunda de alta coercitividad que está muy lejos de la saturación a 500 mT. La primera fase tiene un comportamiento parecido al de los elementos de la serie de las titanomagnetitas o las titanomaghemitas, similar al comportamiento de la fase de baja coercitividad que domina la muestra total de la lámina de impacto. La fase de alta coercitividad podría ser hematites, goethita o una combinación de ambas. La contribución magnética de ambas fases al valor total de $IRM_{500\text{mT}}$ parece ser muy similar; esto indica que la fracción de alta coercitividad es probablemente mucho más abundante en las microesférulas (así como en las concreciones de Fe-O y en el extracto magnético peristáltico) que la fase de baja coercitividad, dado que la imanación de saturación de la hematites y la goethita es muy inferior (~ 2 -3 órdenes de magnitud) a la de las fases tipo magnetita.

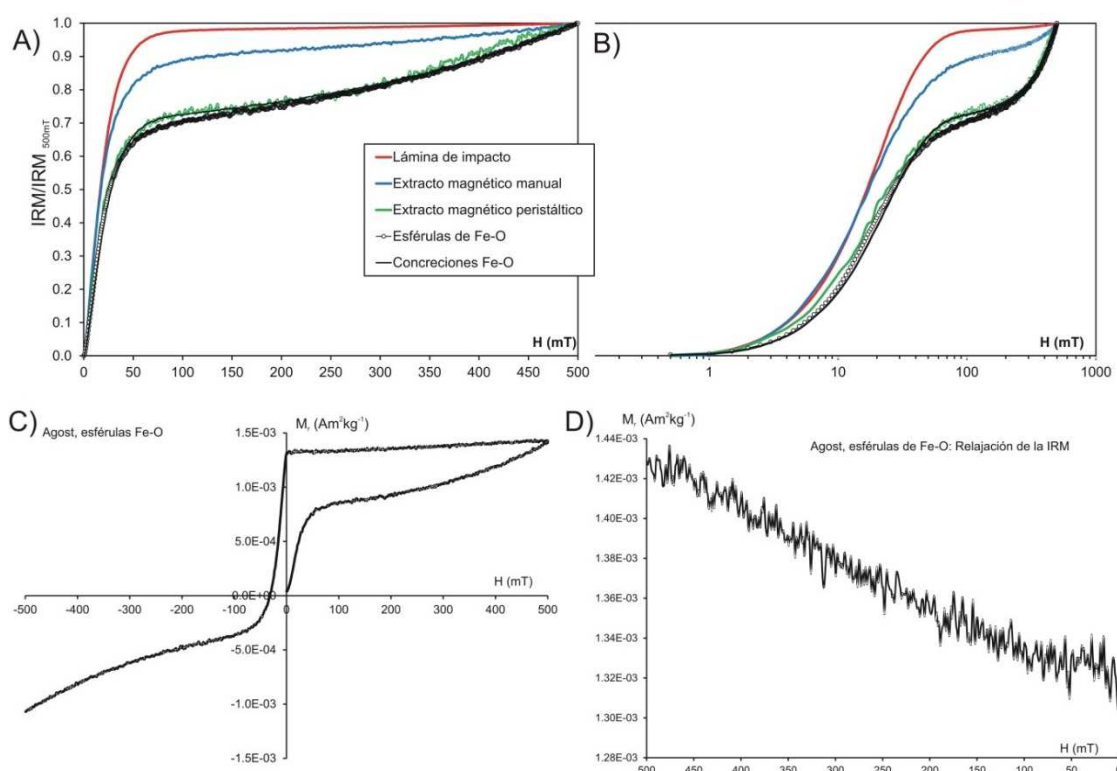


Figura 5.1.1.15. A) Curvas de IRM (desimanación DC) normalizadas, escala lineal. B) Curvas de IRM normalizadas, escala logarítmica. C) Ciclo de IRM (adquisición, relajación y desimanación DC) para el extracto de esférulas de Fe-O. D) Zoom sobre la parte de relajación del ciclo de IRM de las esférulas de Fe-O ($500\text{ mT} > H > 0\text{ mT}$).

La Figura 5.1.1.15 D presenta la parte de la curva de IRM de las esférulas en la que H disminuye de 0.5 a 0 T (se ha invertido el eje x). Se observa una evidente disminución en el valor de la IRM, que experimenta una relajación de aproximadamente el 10%, siendo la tendencia prácticamente lineal. Dadas las características instrumentales, esta parte de la curva de IRM se mide en aproximadamente 6 minutos, a lo largo de los cuales el campo aplicado disminuye de forma lineal. Dado que la relajación de la IRM empieza desde el primer momento, debe afectar principalmente a la fase de alta coercitividad. Esta relajación con tiempos característicos menores de 6 minutos implica que una importante fracción de la población de alta coercitividad se comporta de modo superparamagnético en esa escala temporal. Por tanto, esa fracción superparamagnética debe tener tamaños de grano/cristal característicos muy pequeños. El extracto magnético manual se comporta de un modo mucho más parecido a la muestra total de la lámina de impacto, aunque con una mayor importancia relativa de las fases de alta coercitividad, denotada por la ausencia de

saturación a 500 mT. En particular, es evidente el desplazamiento del espectro de coercitividades hacia campos más bajos y su coincidencia con el espectro característico de la muestra total, hecho que se evidencia también en el valor de H_{cr} (17 mT), idéntico al de la muestra total si se tiene en cuenta la incertidumbre.

La Figura 5.1.1.16 muestra los espectros de coercitividades del extracto magnético manual y del extracto de microesférulas de Fe-O, obtenidos por diferenciación directa y también usando CODICA, así como la modelización de componentes realizada con GECA. Los parámetros de la modelización se recogen en la Tabla 5.1.1.3, donde se incluyen también los resultados para el extracto magnético peristáltico. Se necesitan sistemáticamente 2 componentes para modelar la IRM: una de baja coercitividad, muy similar a la calculada para las muestras totales de la lámina de impacto, y una de alta coercitividad que no acaba de resolverse bien debido al bajo campo máximo alcanzado.

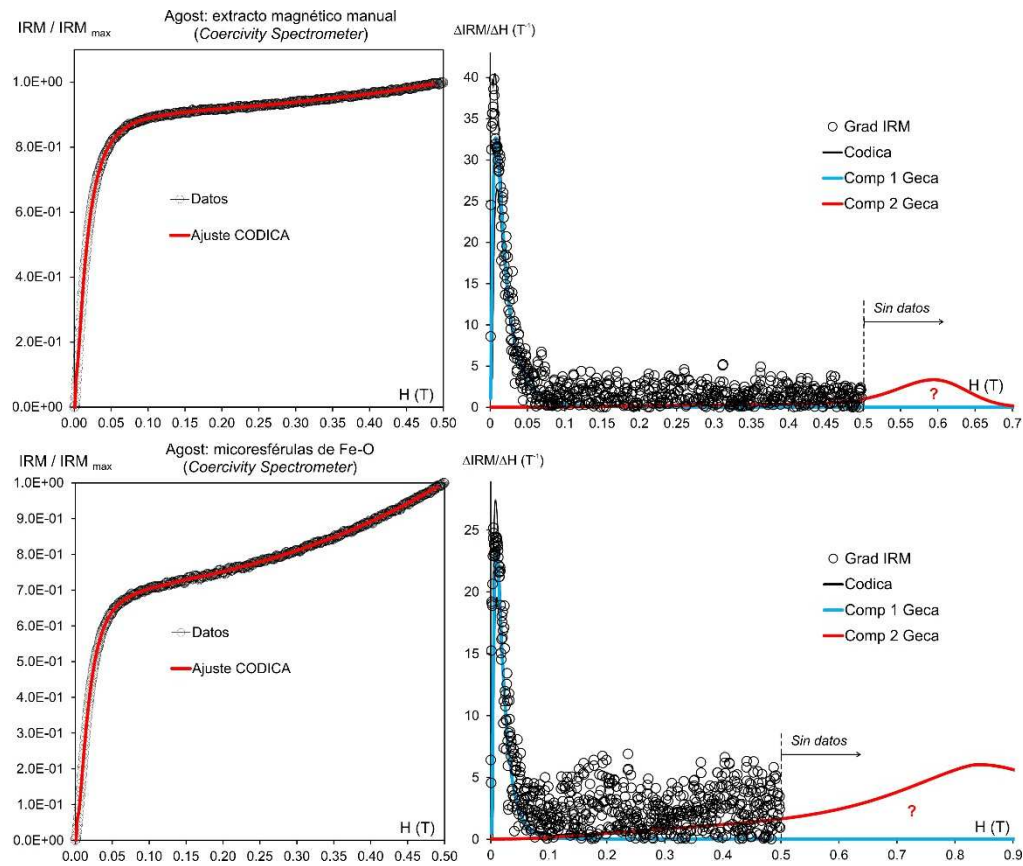


Figura 5.1.1.16. Espectros de coercitividades y modelización de componentes para los extractos de Agost.

Tabla 5.1.1.3. Parámetros del espectro de coercitividades de varias muestras de la lámina de impacto de Agost.

Muestra	H_{cr} (mT)	H_{pico} (mT) ^a	H_{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S^c	K^c
Agost, ex. mag. (1) (Coercivity Spectrometer)	17 ± 2	5 >500	8 >500	16 572	9 141	~ 0 -2.59	0.07 8.2
Agost, ex. mag. (2) (Coercivity Spectrometer)	25 ± 2	7 >500	8 400	14 368	10 100	-1.25 -1.3	3.1 2.8
Agost, esférulas de FeO (Coercivity Spectrometer)	32 ± 2	5 >500	9 >500	17 832	9 264	-0.031 -1.8	-0.09 5.1

(1) Extracto magnético manual. (2) Extracto magnético peristáltico. (a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, a partir del espectro obtenido por diferenciación de la IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA; cuando se presentan varios valores se refieren a las distintas componentes necesarias para ajustar el espectro.

La Figura 5.1.1.17 presenta un diagrama de Day para la muestra total y sus diferentes extractos. Como era de esperar, la mayor contribución de las fases de alta coercitividad desplaza hacia la derecha los valores de H_{cr}/H_c de las esférulas de Fe-O, las concreciones de Fe-O y el extracto magnético peristáltico. Tanto la muestra total como el extracto magnético manual caen cerca de la curva de mezcla 1, cerca de la región multidominio.

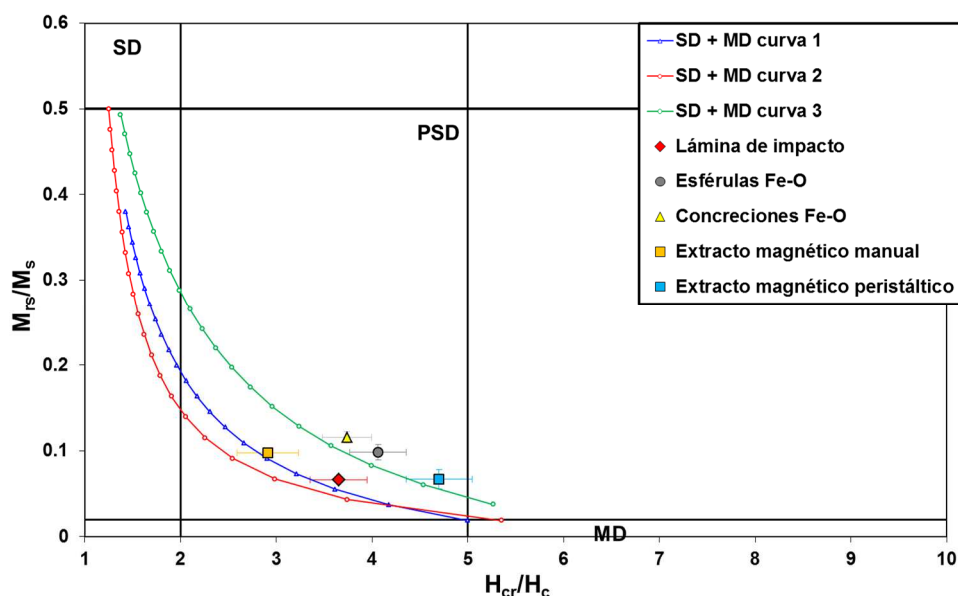


Figura 5.1.1.17. Diagrama de Day para la muestra total y los diferentes extractos de la lámina de impacto de Agost, según los datos obtenidos con el Coercivity Spectrometer hasta 500 mT (límites y curvas 1,2 y 3 de Dunlop, 2002).

En la Figura 5.1.1.18 A se recogen los resultados de la desimanación térmica de la IRM impartida en tres ejes ortogonales (Lowrie, 1990) para la muestra de esférulas de Fe-O. Por necesidades instrumentales, a partir de una pequeña muestra de esférulas separadas manualmente (con una masa total de ~314 mg), se preparó una muestra compacta cilíndrica de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1 cm de altura. Para ello, se mezclaron las esférulas con una matriz formada por 8 g de margas cretácicas de Agost (posición en -15-20 cm) finamente pulverizada. Se eligió este material por tener muy baja proporción de material ferromagnético (valores bajos de χ e IRM_{500mT}). Se preparó una muestra de control formada sólo por estas margas cretácicas. Ambas muestras se consolidaron mezclando el material con silicato sódico hidratado (*waterglass*) y dejándolas secar a temperatura ambiente, obteniéndose así dos muestras cilíndricas compactas fácilmente orientables y resistentes al tratamiento a alta temperatura. De los resultados de la muestra de esférulas+matriz se restó la señal de la muestra de control, en proporción a la masa de matriz margosa mezclada con las esférulas.

Como se observa en la Figura 5.1.1.18 A, la mayor parte de la IRM de las esférulas está concentrada en el eje de 2.2 T, es decir, es de alta coercitividad. En este eje, se produce una caída de intensidad paulatina por debajo de ~100° C, indicando la presencia de goethita. También se produce una caída muy importante entre 600 y 650° C, indicando la presencia de abundante hematites original en la muestra. En los otros dos ejes (0.3 y 0.1 T) aparecen también las inflexiones en 100° C y en 600-650° C, aunque la intensidad es muy inferior al eje de 2.2 T. Este comportamiento, también achacable a una mezcla de goethita y hematites, indica que una fracción de estas fases tiene coercitividades bajas e intermedias, como se desprende así mismo de las curvas de adquisición de IRM (Figura 5.1.1.15). En el eje de 2.2 T se aprecia una caída clara en 250-300° C, que se observa también ligeramente en los otros ejes. Si estuviésemos midiendo una curva termomagnética (imanación inducida en presencia de campo frente a temperatura), dicha caída podría

entenderse fácilmente como debida a la transformación de la goethita en hematites (ver más arriba). Pero, puesto que estamos midiendo imanación remanente frente a temperatura, y dado que la muestra se enfría en campo externo nulo tras cada paso de calentamiento, las fases desimanadas, como sería el caso de la goethita por encima de 120° C, no contribuyen a la remanencia a temperaturas superiores. Por ello, una caída en la remanencia entre 250 y 300° C no puede deberse a la goethita en sí misma, pero sí al efecto que el proceso de deshidratación de la goethita provoca en la hematites original de la muestra. Este mecanismo ya fue evidenciado por Dekkers (1988), quien propuso una recrystalización de los granos de hematites original favorecida por el flujo de vapor de agua creado dentro de la muestra por la deshidratación de la goethita. Esta reorganización o recrystalización de la hematites se produce, dadas las condiciones experimentales, en ausencia de campo magnético externo, por lo que la hematites original pierde parte de su remanencia y de ahí las caídas en la remanencia observadas en el rango de temperaturas de transformación de la goethita. Esta explicación parece la más plausible para nuestras esférulas de Fe-O, ya que otros posibles candidatos para explicar una caída en la remanencia en 250-300° C, como podrían ser sulfuros de hierro como la greigita (Fe_3S_4 , $T_c \sim 330^\circ \text{C}$) o la pirrotina monoclinica (Fe_7S_8 , $T_c \sim 320^\circ \text{C}$), o fases tipo magnetita/maghemita con sustitución catiónica, son de coercitividad intermedia o baja, y por tanto deberían mostrar sus efectos preferentemente en los ejes de 0.3 y 0.1 T.

En la Figura 5.1.1.18 A no aparece ningún indicio claro de las fases de baja coercitividad ($H_{\text{sat}} \sim 100$ mT) que sabemos están presentes en las esférulas, y que deberían mostrarse preferentemente en el eje de 0.1 T. Las caídas e inflexiones que aparecen en el eje de 0.1 T son las mismas que en el de 2.2 T, y por tanto corresponden probablemente a las mismas fases. No hay en el eje de 0.1 T un comportamiento distintivo claro de fases de baja coercitividad, salvo quizá una pequeña caída en 500-550° C, lo que indicaría temperaturas de desbloqueo próximas a la temperatura de Curie de la magnetita, la maghemita y fases tipo espinela similares.

Las Figuras 5.1.1.18 B y C muestran dos curvas termomagnéticas para las esférulas de Fe-O, la primera medida bajo un campo de 70 mT y la segunda de 1 T. En ambas se observan caídas fuertes por debajo de 100° C, indicando la presencia de abundante goethita. También hay caídas en 600-650° C, debidas a hematites, parte de la cual debe ser original (según el resultado de la desimanación térmica de la IRM) y parte debida a la deshidratación térmica de la goethita. En el experimento con $H=70$ mT la importancia de la hematites frente a la goethita es mayor que para $H=1$ T, como es esperable dadas las mayores coercitividades típicas de la goethita. Hay también una caída muy fuerte entre los 250 y los 330-350° C en la curva de calentamiento. Como antes, esta caída puede explicarse por la deshidratación de la goethita en hematites, aunque también pueden existir otras fases con temperaturas de Curie o de transformación en ese rango, tales como sulfuros de hierro (greigita, ver más arriba) o fases tipo magnetita/maghemita con sustitución catiónica, como las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni. Las curvas de enfriamiento presentan la señal típica de la hematites y ningún vestigio de la goethita, ya transformada en hematites. Tampoco aparece rastro de cualquier otra fase aparte de la goethita que pudiese contribuir a la caída en la imanación por debajo de 400° C. Si esta caída se debiese parcialmente a la presencia de sulfuros de hierro, éstos se transforman habitualmente en magnetita por encima de $\sim 400^\circ \text{C}$, originando un aumento en la imanación o “joroba” (ver Apéndice A.2), y esta magnetita se transforma a su vez en hematites si el proceso de oxidación llega a término. De hecho, en la curva de calentamiento medida a 70 mT, aparecen pequeñas jorobas, muy suaves, por encima de 400° C. Esto, junto con la presencia de abundante hematites en las curvas de enfriamiento es compatible con la presencia de pequeñas cantidades de sulfuros de hierro (pirita), así como siderita (FeCO_3), que al ser calentada también se transforma en magnetita y después en hematites si la oxidación llega a término (ver Apéndice A.2). Estas jorobas suaves son también parecidas a las que aparecen en muestras de maghemitas y titanomaghemitas al ser calentadas (ver por ejemplo O’Reilly, 1984; Dunlop y Özdemir, 1997),

que por encima de 300-400° C se invierten en hematites, tanto pura como con diferentes grados de sustitución catiónica (y por tanto temperaturas de Curie inferiores a las de la hematites pura). Por tanto, estas jorobas son también compatibles con la presencia de espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni con elevados estados de oxidación.

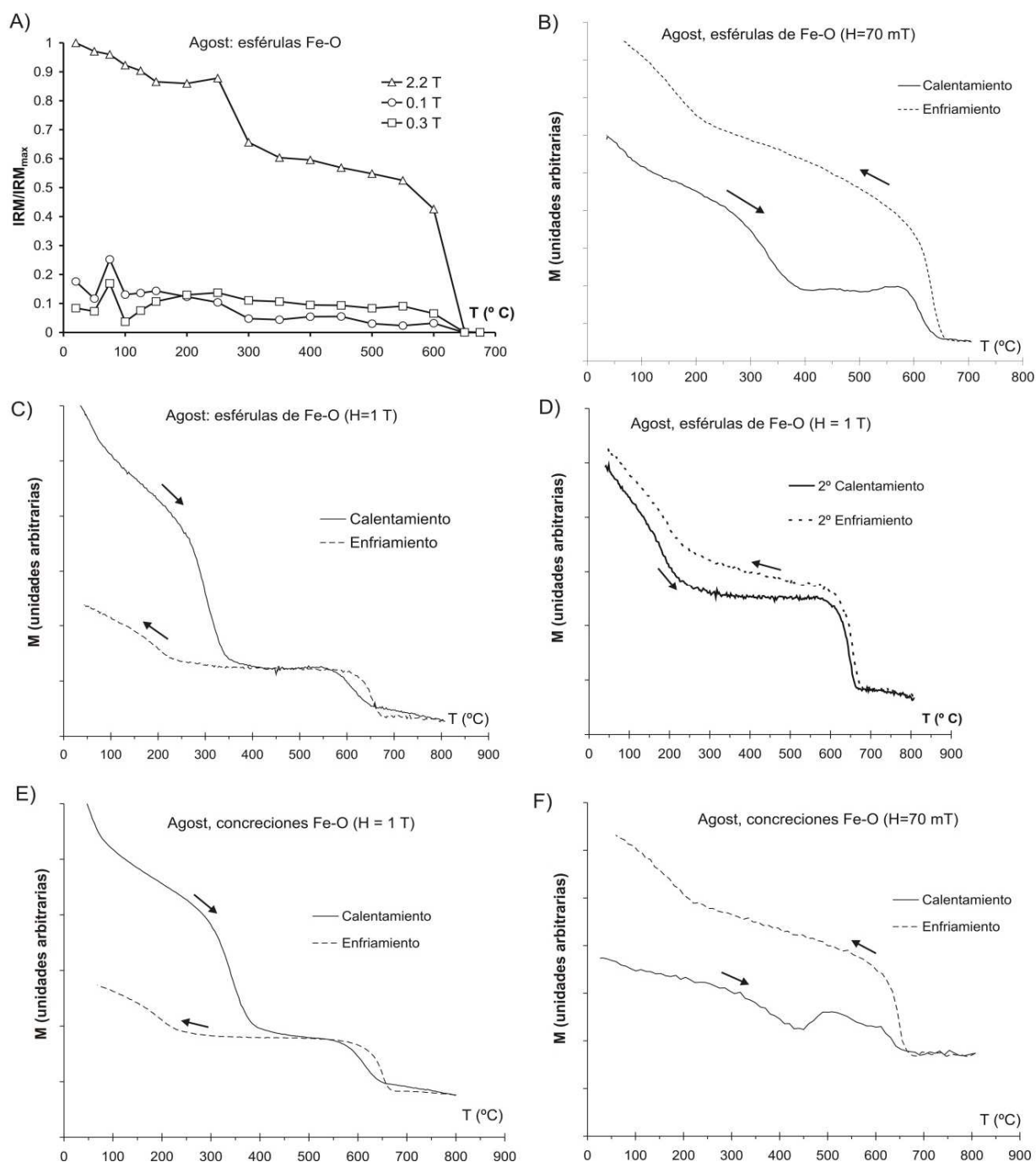


Figura 5.1.1.18. A) Desimanación térmica de la IRM en tres ejes para el extracto de esférulas de Fe-O de Agost. B) Curva termomagnética para las esférulas de Fe-O, con $H = 70$ mT. C) Curva termomagnética para las esférulas de Fe-O, con $H = 1$ T. D) Segundo calentamiento y enfriamiento de la muestra de esférulas de Fe-O, con $H = 1$ T. E) Curva termomagnética para las concreciones de Fe-O, con $H = 1$ T. F) Curva termomagnética para las concreciones de Fe-O, con $H = 70$ mT.

El comportamiento de las concreciones de Fe-O (Figuras 5.1.1.18 E y F) es muy parecido al de las esférulas, reforzando la conclusión de que dichas concreciones son principalmente agregados de esférulas. Para la curva medida con $H = 70$ mT (Figura 5.1.1.18 F), la importancia de las caídas por debajo de 100° C y

entre 300 y 400° C disminuye frente a la señal total y respecto a la intensidad de la señal de la hematites que domina la curva de enfriamiento, indicando que ambas caídas se deben principalmente a fases de mayor coercitividad que la hematites resultante de su transformación, algo esperable si ambas caídas se deben principalmente a la goethita y si la hematites generada a partir de la goethita es de grano fino, como es habitual (ver por ejemplo Dunlop y Özdemir, 1997). Además, en la curva de calentamiento se hace evidente un aumento de la imanación a partir de 450° C, alcanzando un máximo relativo alrededor de 500° C, y disminuyendo a partir de ahí con caídas diferenciadas en 550-600° C y en 650° C. Este mismo comportamiento aparece de forma mucho menos clara, pero perceptible, en la curva 5.1.1.16 B para las esférulas de Fe-O bajo un campo de 70 mT. En ambas muestras (esférulas y concreciones), por tanto, parece que hay fases que experimentan un cambio mineralógico por encima de 450° C, probablemente transformándose primero en magnetita (de ahí el aumento de la imanación y su posterior caída parcial en 550-600° C) y después, a medida que sigue aumentando la temperatura, esta magnetita parece oxidarse a hematites (de ahí la caída en 650° C y el comportamiento de la curva de enfriamiento). Estas características son compatibles con la presencia de sulfuros de hierro como la greigita (que contribuiría tanto a las jorobas como a las caídas observadas en 300-400° C) o la pirita (FeS_2 , que sólo contribuiría a las jorobas pero no a las caídas por debajo de 400° C, ver el comportamiento típico de ambos minerales en el Apéndice A.2). También son compatibles con la presencia de siderita (FeCO_3), que al ser calentada por encima de 400-450° C se transforma en magnetita y si la oxidación llega a término en hematites (ver Apéndice A.2, apartado A.2.9).

Hay que notar que todas las curvas de enfriamiento, tanto de las esférulas como de las concreciones, están dominadas por dos fases que son estables frente a calentamientos posteriores. La primera es, claramente, hematites, con temperaturas de Néel/Curie alrededor de 650° C; esta hematites será probablemente una mezcla de hematites original y de hematites producida durante el calentamiento a partir tanto de la goethita original, como a partir de la transformación de otras fases que pudiesen ser co-responsables de la caída entre 300 y 400° C, que originarían primero magnetita y luego hematites. La segunda fase evidenciada por las curvas de enfriamiento tiene temperaturas de Curie de alrededor de 200° C. Un poco más adelante se hablará de esta fase.

El comportamiento del extracto magnético manual es algo distinto (Figura 5.1.1.19). Bajo un campo de 1 T (5.1.1.19 A), aparece una ligera caída por debajo de 100° C debida a goethita, que no aparece con un campo de 75 mT (5.1.1.19 D), debido a la alta coercitividad de esta goethita. En 5.1.1.19 A se observa también una caída en 300-350° C, explicable igualmente por la goethita, y un aumento posterior de la imanación o “joroba” por encima de 450-500° C, alcanzando un máximo relativo en 530° C y disminuyendo a partir de ahí hasta aproximadamente los 580° C. La curva de enfriamiento es distinta de la de calentamiento, indicando que se han producido transformaciones irreversibles, y presenta una inflexión pequeña en 650° C debida a hematites y una mucho más evidente en 550° C, por debajo de la cual la imanación aumenta de forma lineal. Este comportamiento es estable frente a nuevos calentamientos (Figura 5.1.1.19 B).

Bajo un campo de 75 mT cabe esperar una disminución de la señal debida a las fases de alta coercitividad y a los paramagnéticos. Consecuentemente, cualquier señal de la goethita disminuye y el aumento en la imanación es mucho más evidente, indicando que la fase responsable es de baja coercitividad. Puesto que la intensidad de la curva de enfriamiento es muy superior a la de calentamiento, en la Figura 5.1.1.19 D se ha hecho un zoom sobre la curva de calentamiento y además se ha representado el eje y en escala logarítmica, para apreciar mejor las inflexiones en el rango de bajas imanaciones. Se aprecia una leve caída entre 300 y 400° C. El aumento de la imanación comienza en 450° C, alcanza el máximo en 520° C y disminuye rápidamente hasta los 580° C. La curva de enfriamiento presenta una única caída por debajo de 600° C. Todo esto nos dice que el calentamiento de la muestra, además de transformar la fracción de goethita

original, induce una transformación adicional muy intensa que empieza en 450° C y progresa hasta los 520-530° C; esta nueva fase, con una imanación muy elevada, tiene una temperatura de Curie de ~580° C y baja coercitividad, por lo que se puede identificar con seguridad como magnetita. Este comportamiento es típico de la transformación de la pirita en magnetita al ser calentada en atmósfera normal. Esto puede verse claramente a partir de los resultados recogidos en el Apéndice A.2, apartado A.2.6, donde se recoge el comportamiento de diferentes muestras de pirita analizadas tanto por este autor como por Tudryn y Tucholka (2004). Todo indica por tanto que el extracto magnético manual es rico en goethita y pirita, fases que al ser calentadas se transforman en hematites y magnetita, respectivamente.

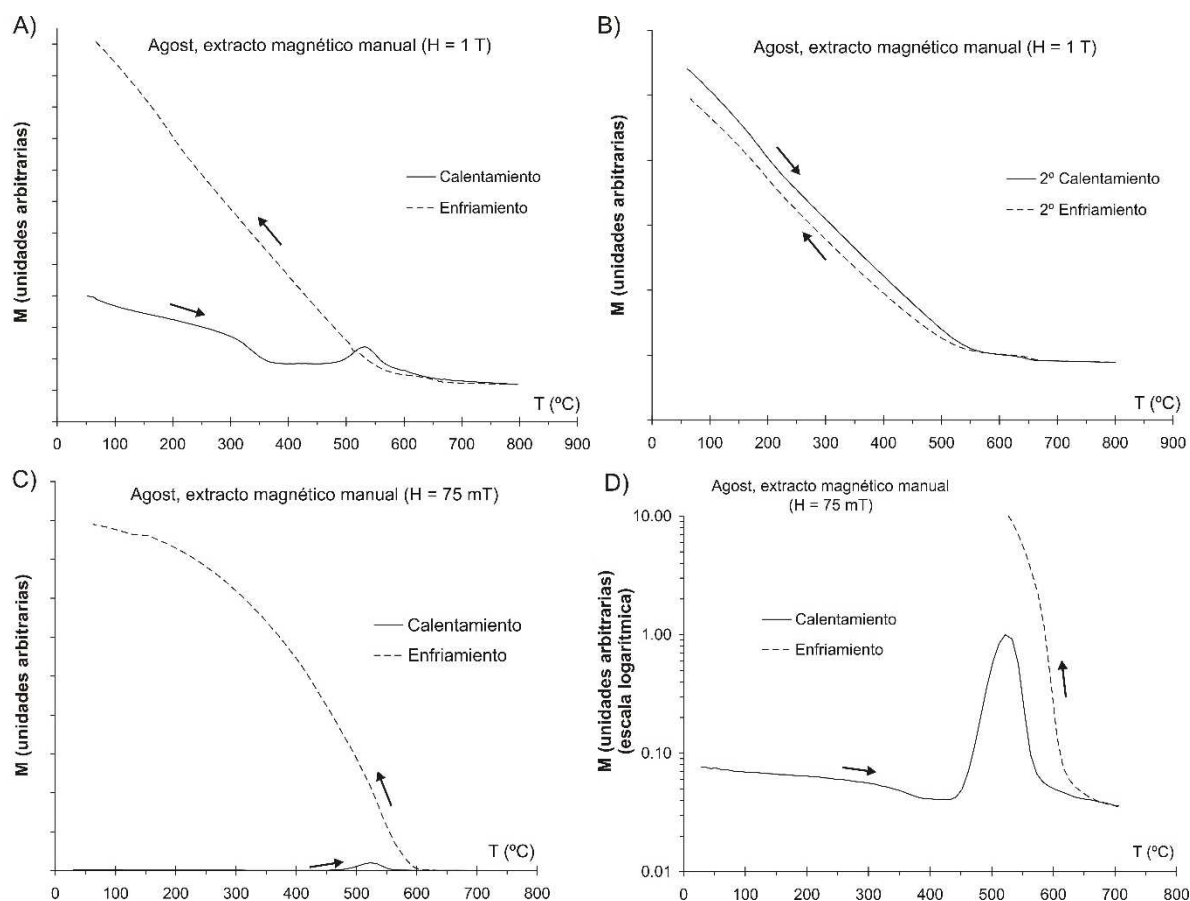


Figura 5.1.1.19. A) Curva termomagnética para el extracto magnético manual de Agost ($H = 1 \text{ T}$). B) Segundo calentamiento y enfriamiento del extracto manual medido en A) ($H = 1 \text{ T}$). C) Curva termomagnética para el extracto magnético manual de Agost ($H = 75 \text{ mT}$). D) Ampliación de la curva C) en la curva de calentamiento, escala del eje y logarítmica.

Dada la abundancia de oxi-hidróxidos de Fe en la lámina de impacto de Agost y en sus distintos extractos, de entre los cuales el más importante magnéticamente es la goethita según los resultados recogidos en los apartados anteriores, en principio no sería extraña la presencia de otros oxi-hidróxidos como la ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) mezclados con la goethita y cuyas transformaciones térmicas podrían contribuir a la aparición de las nuevas fases detectadas (hematites en general y fases tipo magnetita en algún caso). La ferrihidrita, denominada habitualmente en la literatura “óxido de hierro amorfo”, tiene una temperatura de Néel de alrededor de 350 K y a temperatura ambiente suele comportarse de modo superparamagnético (Cornell y Schwertmann, 2003). Al calentarla se transforma en hematites por deshidratación y reordenamiento cristalino, habitualmente en el rango 200-400° C, aunque la presencia de elementos foráneos puede elevar las temperaturas de transformación. A temperatura ambiente, la ferrihidrita evoluciona de forma progresiva hacia fases de mayor cristalinidad, especialmente goethita y en

último término hematites. La lepidocrocita tiene una temperatura de Néel de 77 K, por lo que a las temperaturas de nuestros experimentos termomagnéticos se comporta de modo paramagnético. Usualmente es un constituyente menor de suelos y sedimentos. La lepidocrocita se transforma en maghemita al calentarse por encima de 200-250° C, y esta maghemita se invierte a hematites por encima de 300-400° C. Las curvas de calentamiento de la lepidocrocita muestran jorobas de aumento de la imanación cualitativamente parecidas a las detectadas en el extracto magnético manual de la lámina de impacto (ver por ejemplo Gendler et al., 2005 y el Apéndice A.2), aunque en este caso la temperatura de inicio de la joroba (~450° C) es muy superior a la esperable para la lepidocrocita (~200-300° C). En las muestras de Agost no se detectan aumentos de la imanación en el rango 250-350° C, que serían típicas de la transformación de oxihidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos o de lepidocrocita en magnetita/maghemita (ver Apéndice A.2). Esto indica que, de estar presentes, estas fases son mucho menos importantes (magnéticamente) que la goethita y la hematites detectadas en las muestras.

También hay que discutir qué comportamiento termomagnético es esperable para los elementos de la solución sólida de las espinelas (en sentido genérico), que se corresponderán con magnetitas con distintos grados de sustitución catiónica (el Fe aparece substituido en distintos porcentajes por otros cationes como el Mg, el Ni, el Ti, el Al, etc.). Si además estas fases presentan estados de oxidación elevados, se asimilarán a maghemitas con sustitución catiónica. Cuando los cationes que reemplazan al Fe no tienen momentos magnéticos intrínsecos (caso del Mg, el Al y el Ti, por ejemplo), la intensidad de su imanación de saturación y la temperatura de Curie disminuirán respecto a las fases puras (magnetita/maghemita) tanto más cuanto mayor sea el porcentaje de sustitución. Este comportamiento se conoce muy bien para la serie de las titanomagnetitas y las titanomaghemitas (ver por ejemplo O'Reilly, 1984; Dunlop y Özdemir, 1997) dada la gran importancia de estos minerales en paleomagnetismo clásico, pero se conoce peor para otros cationes (ver Nagata, 1961; Harrison y Putnis, 1995; 1996; 1997; 1999). En el caso de la lámina de impacto del límite K-T de numerosas secciones (como la de Caravaca; en el caso de Agost no hay datos al respecto en la literatura), sabemos positivamente que hay abundancia de cristales micrométricos de este tipo de espinelas con sustitución catiónica ricas en Mg y Ni, asimilables a magnesioferritas de distinta composición, y que además presentan elevados estados de oxidación. Además de presentar temperaturas de Curie inferiores a las de las fases puras (y que pueden caer perfectamente en el rango 250-400° C), estas fases son metaestables a temperatura ambiente, por lo que su calentamiento conduce, presumiblemente, a su alteración hacia fases de mayor equilibrio.

En el caso de las magnetitas sustituidas, el calentamiento puede producir oxi-exolución, mediante el cual una fase de composición intermedia (con un grado x_0 de sustitución del Fe) se transforma en un intercrecimiento de dos fases, una de ellas cercana a la magnetita pura (con $x_1 < x_0$) y otra más enriquecida en el catión correspondiente (con $x_2 > x_0$). Por tanto, una fase con temperatura de Curie intermedia (T_0) se transforma en dos fases, una con $T_1 > T_0$, parecida a la magnetita, y otra con $T_2 < T_0$. En último término, la fase próxima a la magnetita puede transformarse en hematites por oxidación a alta temperatura. Para las maghemitas sustituidas sucede algo parecido. En el caso de la maghemita pura ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que tiene la misma composición que la hematites pero la estructura cristalina de la magnetita (salvo un tamaño de celda algo menor), un calentamiento conduce a su inversión en hematites. La temperatura a partir de la cual comienza esta inversión es variable, dependiendo de las muestras, pero puede ser tan baja como 250° C. Para una maghemita con grado de sustitución catiónica x_0 , un calentamiento conducirá a su inversión y su separación en dos fases diferenciadas, una de ellas será muy próxima a la hematites pura ($x_1 < x_0$), y otra de tipo hematites pero más enriquecida en el catión correspondiente ($x_2 > x_0$); en este caso, además de cambios en la composición como en las magnetitas sustituidas, se produce una transformación de la estructura cristalina, pasando de cúbica tipo espinela inversa (propia de la magnetita, Fe_3O_4) a romboédrica (propia de la

hematites, α -Fe₂O₃). Según este esquema, cabe esperar que las espinelas ricas en Mg y Ni y elevados estados de oxidación del límite K-T presenten temperaturas de Curie bajas (inferiores a 500-600° C) y además temperaturas de transformación bajas (compatibles con el rango 250-400° C observado en las muestras). Y los productos preferentes de su transformación deberían ser hematites y quizá algo de magnetita (si se mantienen microambientes reductores dentro de la muestra durante el calentamiento), por un lado, y por otro lado podrían aparecer fases con mayores grados de sustitución catiónica y por tanto temperaturas de Curie/Neel aún menores, que podrían ser compatibles con la fase con $T_c \sim 200^\circ \text{C}$ que se observa en nuestras curvas de enfriamiento, o con las curvas de enfriamiento en que se observa una caída más o menos lineal de la imanación en todo el rango de temperaturas (Figuras 5.1.1.13 y 5.1.1.19A y B).

En el Apéndice A.2, apartado A.2.10, se recoge el comportamiento termomagnético de una muestra de magnesioferrita (MgFe₂O₄) cedida por el Instituto Geológico y Minero de España. Esta magnesioferrita presenta caídas importantes de la imanación durante el calentamiento en el rango 300-400° C, desapareciendo esta característica de la curva de enfriamiento, donde sólo se detecta una fase de composición cercana a la magnetita. En la curva de enfriamiento de esta magnesioferrita no aparece ninguna fase con temperaturas de Curie bajas en el entorno de los 200° C, de donde se deduce que la oxi-exsolución produce una fase cercana a la magnetita y probablemente fases más ricas en sustitución catiónica que o bien son intrínsecamente paramagnéticas o bien tienen temperaturas de Curie inferiores a la temperatura ambiente. Cabe esperar un comportamiento termomagnético parecido para las espinelas o magnesioferritas ricas en Mg y Ni del límite K-T, con la diferencia de que en este caso sus elevados estados de oxidación hacen más probable que el producto final de su transformación térmica sea hematites, no magnetita.

Una posibilidad a tener en cuenta para explicar la nueva fase con temperaturas de Curie alrededor de 200° C que aparece en las curvas de enfriamiento tanto de las esférulas como de las concreciones de Fe-O, fase que es estable frente a calentamientos sucesivos, es que sea generada a partir de las arcillas presentes en las muestras. Como ya se mencionó en la descripción de la sección, la asociación de minerales de la arcilla de la lámina de impacto de Agost está dominada (83% del total de arcillas) por el grupo de las esmectitas. Dentro de este grupo, las composiciones obtenidas son propias de las beidellitas ricas en Fe o serie beidellita-nontronita, encontrándose partículas con composición de nontronita pura (Martínez-Ruiz, 1994). Varios trabajos han puesto de manifiesto que el tratamiento a alta temperatura de la nontronita produce nuevas fases ferromagnéticas (Moskowitz y Hargraves, 1982; Gavin et al., 2007). En concreto, es usual que se generen tanto fases de baja coercitividad, con un espectro de temperaturas de Curie/desbloqueo más o menos continuo por debajo de 500° C, como una fase característica de alta o muy alta coercitividad de la remanencia (>500-600mT) y con temperaturas de Curie en torno a 200° C. Esta última fase ha sido caracterizada tentativamente como hematites con sustitución catiónica (Moskowitz y Hargraves, 1982; Gavin et al., 2007). Además, una fase de características muy similares ha sido hallada en un amplio conjunto de muestras arqueológicas europeas consistentes en ladrillos y cerámica cocida, materiales ambos que se manufacturan típicamente por cocción a alta temperatura de arcillas naturales (McIntosh et al., 2007). Aunque no se puede descartar que este fenómeno de transformación de las esmectitas ricas en Fe esté influyendo en los experimentos termomagnéticos de Agost, hay que hacer notar que la nueva fase característica con $T_c \sim 200^\circ \text{C}$ no aparece en las curvas de enfriamiento de las muestras totales de la lámina de impacto, que en principio son más ricas en la fracción arcillosa (y por tanto en esmectitas ricas en Fe) que cualquiera de los extractos.

Si nos fijamos en los resultados del Apéndice A.2, observamos que hay diferentes tipos de muestras que al ser calentadas se transforman en hematites y en cuyas curvas de enfriamiento, además de las caídas típicas de la hematites en $\sim 680^\circ \text{C}$, aparecen caídas en torno a 200° C muy similares a las observadas en las

curvas de enfriamiento de las esférulas y las concreciones de Fe-O de Agost. En concreto, se trata de las muestras de catlinita y yeso rojo (originalmente ricas en hematites, apartado A.2.2), el hardground-1 (apartado A.2.3) e incluso una muestra de sedimentos lacustres ricos en pirita estudiada por Tudryn y Tucholka (2004) (apartado A.2.6, Figura A.2.1 f). Estos datos parecen indicar que durante el calentamiento de diferentes muestras que se transforman en hematites es común que una fracción de esa hematites generada durante el calentamiento tenga temperaturas de Curie en torno a 200° C, de modo muy similar a la fase que se forma por calentamiento de la nontronita o durante la cocción de ladrillos y cerámicas. Es probable que la fase con $T_c \sim 200^\circ \text{C}$ que aparece en las curvas de enfriamiento de las esférulas y las concreciones de Fe-O de Agost sea también una población de hematites generada durante el calentamiento, de grano muy fino y con sustitución catiónica.

Finalmente, una muestra de esférulas de Fe-O se analizó mediante difracción de rayos X en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. La muestra se analizó en polvo y los resultados aparecen en la Figura 5.1.1.20. Las líneas más evidentes del difractograma corresponden a la goethita, confirmando los resultados magnéticos, y con menor importancia a la calcita. Las líneas correspondientes al aluminio se deben simplemente a la señal del portamuestras empleado durante el experimento, sin relación con la propia muestra. No se ven evidencias claras de hematites ni de otras fases indicando que la goethita domina las propiedades de difracción, aunque los datos magnéticos hayan evidenciado la presencia de hematites y de una fase de baja coercitividad. La difracción de rayos X en polvo tiene un nivel de sensibilidad aproximado del 5%, es decir no es capaz de identificar minerales que representen menos del 5% del total de la muestra. Esto indica que las fases detectadas magnéticamente, pero no por difracción de rayos X, están presentes en proporciones inferiores a este 5% aproximado.

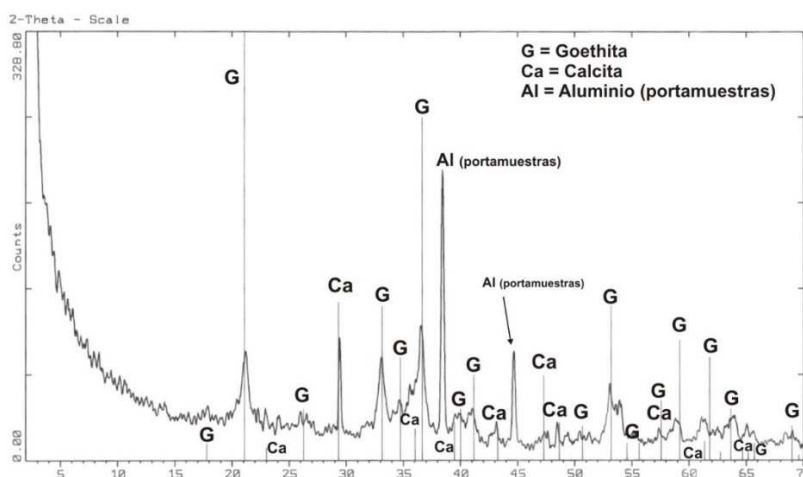


Figura 5.1.1.20. Difracción de rayos X del extracto de esférulas de Fe-O de Agost.

Experimentos a baja temperatura

Se han realizado dos experimentos distintos encadenados para observar el comportamiento magnético a bajas temperaturas tanto de la lámina de impacto (muestra total) como del extracto de esférulas de Fe-O de Agost. Para ello, se ha procedido del modo siguiente:

- i) Se enfría la muestra hasta 5 K en ausencia de campo magnético externo.
- ii) A esa temperatura se somete la muestra a un campo magnético creciente, hasta alcanzar el máximo valor asequible al instrumento (9 T en el caso de la lámina de impacto y 5 T para las esférulas

de Fe-O), y a continuación se disminuye el campo externo hasta anularlo. A la vez se mide la imanación inducida (M) en la muestra, de forma que se obtiene una parte del ciclo de histéresis ($H=0 \text{ T} \rightarrow H=H_{\text{max}} \rightarrow H=0 \text{ T}$) a 5 K.

- iii) Tras anular el campo externo la muestra ha adquirido una imanación remanente a 5 K, que puede considerarse isoterma dado que la temperatura ha permanecido invariable y a la que por tanto se denomina $\text{SIRM}_{5\text{K}}$.
- iv) Después, y siempre en campo nulo, se aumenta progresivamente la temperatura hasta 300 K, y se mide la variación de esta SIRM durante el calentamiento. Esta parte del experimento suele denominarse en la literatura como *zero-field cooling* o ZFC, o en algunas ocasiones (escasas; ver por ejemplo Dunlop y Özdemir, 1997), de forma más precisa, como *zero-field heating* (ZFH).

La Figura 5.1.1.21 presenta los resultados de ésta última parte del experimento, las curvas ZFH normalizadas al valor máximo tanto para la muestra total de la lámina de impacto, como el extracto de esférulas de Fe-O y también una muestra de peridotita recogida en el macizo de Ronda (sur de España). La peridotita se ha incluido por motivos de comparación, para poder observar la transición de Verwey que experimenta la magnetita pura entorno a los 120 K y que se manifiesta como una caída acusada en la imanación remanente de la muestra. Vemos que las muestras del límite K-T no presentan ningún indicio de la transición de Verwey, lo cual indica que no hay en ellas cantidades significativas de magnetita pura. Es sabido que la oxidación a baja temperatura de la magnetita (maghemitización; ver Dunlop y Özdemir, 1997) conduce a la supresión de la transición de Verwey, por lo que estos resultados sí son compatibles con la presencia de fases tipo maghemita con substitución catiónica, como serían las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni. Por otro lado, los descensos casi lineales de la remanencia con la temperatura a partir de 40-50 K son compatibles con la presencia de goethita con tamaños de grano pequeño, que van pasando a estado superparamagnético a medida que aumenta la temperatura por encima de sus temperaturas de bloqueo características.

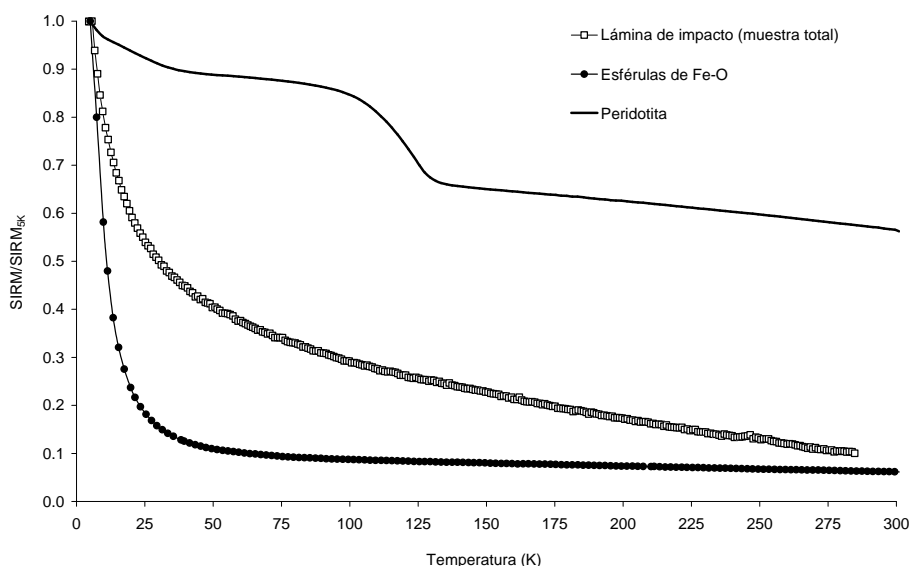


Figura 5.1.1.21. Curvas normalizadas de calentamiento de una SIRM adquirida a 5 K para muestras de Agost y para una muestra de peridotita cuya mineralogía magnética está dominada por la magnetita.

En la Figura 5.1.1.22 se recogen los semi-ciclos de histéresis medidos a 5 K, tanto para la muestra total de la lámina de impacto como para el extracto de esférulas de Fe-O. En el primer caso se aprecia claramente la presencia de dos fases magnéticas, una de menor coercitividad y otra de muy alta coercitividad. Esto se evidencia en el zoom centrado en campos bajos (5.1.1.20 B), donde se aprecia la aparición de un

constreñimiento en el ciclo tipo “cintura de avispa”, característico de muestras donde se mezclan fases de coercitividades muy contrastadas. Además, la fase de alta coercitividad es responsable de que el ciclo no se cierre hasta campos muy altos, de 7-8 T, indicando que se trata de goethita. En el caso de las esférulas de Fe-O (5.1.1.20 C y D), el comportamiento parece estar dominado por una fase de muy alta coercitividad, con el ciclo abierto al menos hasta 4.5 T. Estos resultados son coherentes con los encontrados en el resto de experimentos.

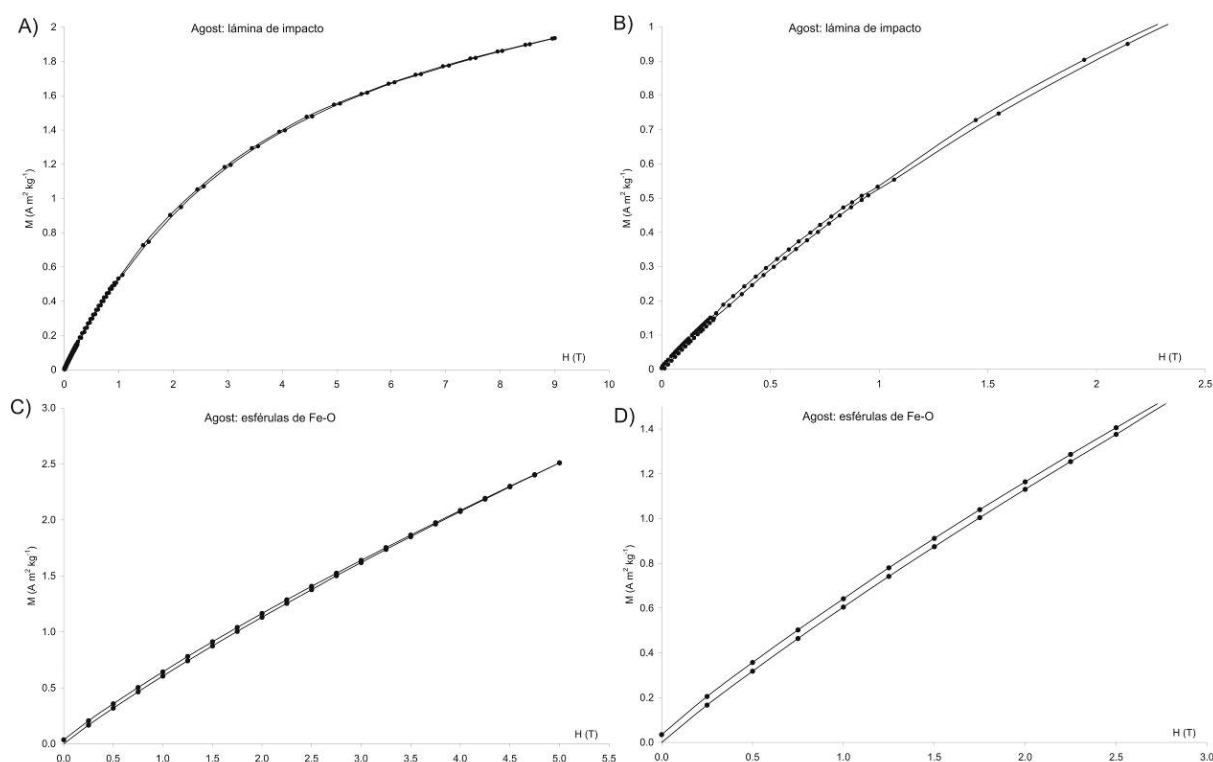


Figura 5.1.1.22. Semi-ciclos de histéresis medidos a 5 K. A) Lámina de impacto de Agost, hasta 9 T. B) Lámina de impacto, zoom sobre campos bajos. C) Esférulas de Fe-O, hasta 5 T. D) Esférulas de Fe-O, zoom sobre campos bajos.

Interpretación de los resultados y discusión

La primera conclusión importante de los resultados expuestos es que la lámina de impacto de Agost se encuentra muy enriquecida en material ferromagnético de baja coercitividad. Además, esta fase magnética está principalmente dispersa en la fracción fina de la muestra, aunque parte de ella parece encontrarse también en las microesférulas de Fe-O. Las curvas termomagnéticas no aportan información concluyente sobre la identificación precisa de esta fase, aunque en conjunto, teniendo en cuenta tanto las curvas de calentamiento como las transformaciones observadas y las nuevas fases resultantes, son compatibles con la presencia de espinelas meteoríticas ricas en Mg, Ni, Al y otros elementos (magnesioferritas, en sentido laxo), con elevados estados de oxidación, las cuales sabemos positivamente que están presentes en la lámina de impacto de numerosas secciones por trabajos previos de mineralogía, microscopía y geoquímica (ver Capítulo 4). Además es evidente la presencia, junto con la fase característica de baja coercitividad, de una fracción apreciable de material ferromagnético de alta coercitividad. Dicho material aparece especialmente concentrado en las esférulas de Fe-O y los experimentos termomagnéticos, las curvas de IRM y la desimanación térmica de la IRM lo identifican claramente como una mezcla de goethita y hematites, siendo especialmente importante la primera, en concordancia con los resultados de difracción de rayos-X. Esta fase de alta coercitividad presenta, además, una relajación del 10% de la IRM en tiempos característicos inferiores a 6 minutos a temperatura ambiente, lo que indica que una fracción apreciable se

encuentra en estado superparamagnético y que por tanto sus tamaños de grano/cristal característicos son pequeños o muy pequeños (goethita nanocristalina). En el caso de la goethita, esto sucede típicamente para tamaños inferiores a unas pocas decenas de nanómetros (Cornell y Schwertmann, 2003). Las curvas termomagnéticas, en especial las del extracto magnético manual, indican también claramente la presencia de pirita. Esto está de acuerdo con los resultados de Martínez-Ruiz (1994) y Martínez-Ruiz et al. (1997; 1999), que además de detectar relictos de pirita parcialmente alterados a oxi-hidróxidos de hierro encontraron pruebas geoquímicas de que en el sedimento del límite K-T de Agost se produjeron condiciones muy reductoras durante la diagénesis temprana, conducentes a la precipitación de abundante pirita.

Los resultados descartan inequívocamente la presencia significativa de magnetita pura en la lámina de impacto, en contraste con los trabajos de Griscom et al. (1999) y de Worm y Banerjee (1987) para otras secciones. Tampoco se ha detectado, ni en la muestra total ni en los extractos magnéticos, ninguna evidencia de partículas de hierro o hierro-níquel, que deberían hacerse patentes en las curvas termomagnéticas con temperaturas de Curie de alrededor de 765° C (Dunlop y Özdemir, 1997). Este resultado contrasta con lo expuesto por Morden (1993), que informó de la presencia de micropartículas de hierro con bajo contenido en níquel en muestras del límite K-T en Stevns Klint, Dinamarca.

La presencia del material característico de baja coercitividad no está limitada a la lámina de impacto, sino que se extiende, en cantidades mucho menores, a las muestras inmediatamente infra y supra yacentes, abarcando los últimos 1.5-3 cm del Maastrichtiense y los primeros 3-4 cm del Daniense. Aunque no se puede descartar completamente la contaminación de estas muestras con restos de material de la lámina de impacto, la hipótesis más probable, dados los procedimientos de muestreo en campo y preparación en laboratorio, es que las fases ferromagnéticas características de la lámina de impacto presenten una distribución estratigráfica original más amplia. En el caso de los primeros cm del Daniense, esto podría significar: *i*) un tiempo prolongado de residencia de dichas fases en el sistema atmósfera-oceano, después de su inyección súbita en el límite K-T, sedimentándose paulatinamente en los primeros cm del Daniense; *ii*) una removilización erosiva de la fracción de dicho material depositada en ambientes terrestres, trasladándolo paulatinamente hacia las cuencas sedimentarias marinas durante el Daniense basal; *iii*) un retrabajamiento postdeposicional *in situ* del material de la lámina de impacto, debido a bioturbación; o *iv*), una combinación de los tres factores anteriores. En el caso de los últimos cm del Maastrichtiense, la única hipótesis plausible es la removilización por bioturbación. Esta explicación basada en la bioturbación concuerda extraordinariamente bien, cualitativa y cuantitativamente, con los datos detallados de bioturbación obtenidos por Rodríguez Tovar (2001) y Rodríguez-Tovar et al. (2005, 2006), por lo que parece la más probable.

El resto de muestras de la sección, tanto de las margas cretácicas como de las arcillas y las margas terciarias, presentan contenidos ferromagnéticos mucho menores, y sus propiedades magnéticas indican mezclas de distintas proporciones de materiales ferromagnéticos de baja y de alta coercitividad (ferrimagnéticos *versus* antiferromagnéticos), siendo superior la importancia de las fases ferrimagnéticas, aunque las fases de alta coercitividad pueden llegar a realizar contribuciones similares. La fracción de baja coercitividad presenta en todos los casos espectros de coercitividad desplazados hacia campos mayores que los típicos del material característico de la lámina de impacto. Además, no se detecta relajación apreciable de la IRM en las fases de alta coercitividad. La información termomagnética útil se reduce en este caso a la desimanación térmica de la IRM de tres muestras de las tres litologías principales. Todas presentan un amplio rango de temperaturas de desbloqueo de las fases de baja coercitividad por debajo de 600° C, compatible con la presencia de titanomagnetitas y/o titanomaghemitas de origen detrítico. La información sobre las fases de alta coercitividad es poco concluyente, aunque en una muestra (margas terciarias) se identifica

claramente la señal de la goethita y quizás de sulfuros de hierro (greigita o pirrotina). En ninguna de las tres muestras se detectó hematites con claridad. En general ninguna muestra satura su IRM por debajo del campo máximo aplicado (2 T), por lo que la goethita es el candidato más probable para las fases de alta coercitividad.

En cuanto a las tendencias paleoambientales evidenciadas tras eliminar la señal anómala de la lámina de impacto, se observa una clara correlación negativa entre los valores de susceptibilidad magnética y el contenido en carbonatos, lo que indica que la susceptibilidad está probablemente dominada por la fracción paramagnética y ferromagnética de origen detrítico (terrágenos procedentes de la erosión continental). Dado que no existe una correlación estrecha entre la susceptibilidad y la IRM_{500mT} , cabe deducir que aquella se encuentra controlada principalmente por la fracción paramagnética terrígena (principalmente arcillas). Esto parece confirmarse al representar en un gráfico bilogarítmico la susceptibilidad y la IRM_{500mT} (Figura 5.1.1.23): todas las muestras aparecen a la izquierda de la línea recta representada, que correspondería a muestras con concentraciones crecientes de una magnetita típica de $\sim 5 \mu m$ ($\chi/SIRM = 10000 \text{ Am}^{-1}$) (Thompson y Oldfield, 1986). Por tanto, las muestras están en la región donde la susceptibilidad tiende a estar controlada por la fracción paramagnética. De forma interesante, la Figura 5.1.1.23 nos muestra una clara separación entre las muestras de margas del Maastrichtiense terminal y las muestras del Daniense basal, que se encuentran más cerca de la diagonal representada, lo que indica una mayor importancia relativa de la fracción ferromagnética frente a la paramagnética en el Daniense basal.

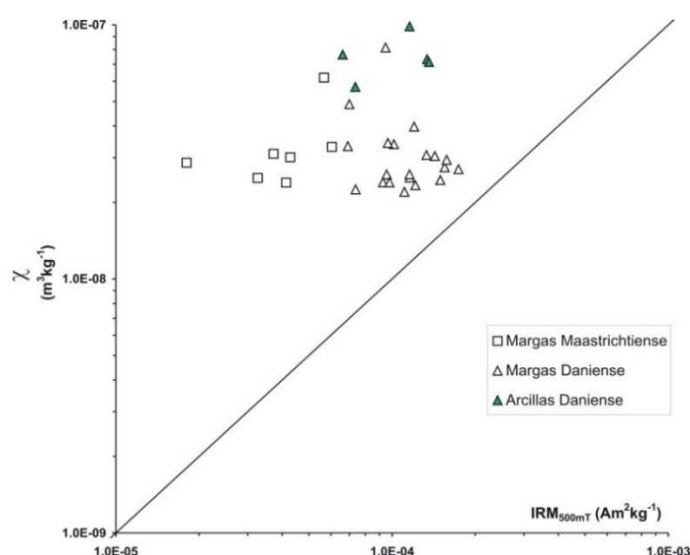


Figura 5.1.1.23. Gráfico bilogarítmico de la susceptibilidad frente a la IRM_{500mT} para la sección de Agost. La diagonal representa el comportamiento teórico de una colección de muestras con cantidades crecientes de magnetita típica de $\sim 5 \mu m$ ($\chi/SIRM = 10000 \text{ Am}^{-1}$) (Thompson y Oldfield, 1986).

Justo después del límite K-T la susceptibilidad aumenta en correlación con la fracción no carbonatada. Dicho aumento, con algunas fluctuaciones, abarca tanto la arcilla del límite K-T como los primeros centímetros de las margas danienses. No parecen alcanzarse valores de fondo hasta $\sim 45 \text{ cm}$ después del límite K-T, y los nuevos valores de fondo del Daniense basal son ligeramente inferiores a los del Maastrichtiense terminal. Groot et al. (1989) dedujeron una tasa media de sedimentación compacta de 0.83 cm/ka para el Terciario basal de Agost. Según esto, los datos de susceptibilidad, junto con los de contenido en carbonatos, nos indican que el límite K-T se asocia a una reducción drástica del contenido en carbonatos y una recuperación posterior paulatina durante los primeros $\sim 55 \text{ ka}$ del Daniense. Después de este periodo se alcanzó una producción de carbonatos incluso algo superior a la típica del Maastrichtiense final. Se puede intentar una estimación algo más precisa de la duración de este periodo de baja producción de carbonatos siguiendo la metodología que Arinobu et al. (1999) aplicaron a la sección de Caravaca: si suponemos un aporte de material terrígeno constante, la reducción en la producción de carbonatos pelágicos, evidenciada

por la aparición de la arcilla del límite K-T, estará asociada a una menor tasa de sedimentación. Por ello, la tasa de sedimentación de la capa de arcilla del límite K-T, con un contenido en carbonatos medio del 33.1%, sería ~2.5 veces menor que la típica de las calizas/margas del Daniense basal (con un 83.4% de carbonatos en promedio). Si igualamos en primera aproximación la tasa de sedimentación de las calizas/margas a los 0.83 cm/ka obtenidos por Groot et al (1989) a partir de bioestratigrafía y magnetoestratigrafía, y que constituyen simplemente un valor medio a gran escala temporal, obtenemos ~0.33 cm/ka para la arcilla del límite K-T. Según esta nueva estimación, el periodo de recuperación de la producción de carbonatos tras el límite K-T sería de ~75 ka. Ten Kate y Sprenger (1993) realizaron otra estimación de las tasas de sedimentación compacta en Agost, obteniendo valores de 0.48 cm/ka para la capa de arcilla del límite K-T y 1.2 cm/ka para las margas del Daniense basal. Según estos valores (y siguiendo la metodología de Arinobu et al., 1999), estos 45 cm de recuperación de la producción de carbonatos después del límite K-T corresponderían a ~52 ka.

Otra tendencia presente en los datos indica una disminución general del tamaño de grano de la fracción ferrimagnética de las margas del Daniense basal respecto a los tamaños típicos de las margas del Maastrichtiense terminal y de las arcillas del límite K-T, que son similares entre sí. Esto se deduce del diagrama de Day, que indica un desplazamiento de las muestras de margas danienses hacia la región monodominio del diagrama. Además, la expansión estratigráfica 3D del diagrama de Day parece apuntar no solo a una diferencia de conjunto entre las margas danienses y el resto de muestras, sino también, de forma general aunque no monótona, a una disminución del tamaño de grano hacia la parte superior del intervalo estratigráfico analizado.

Se observa también un aumento progresivo de los valores de susceptibilidad e IRM corregidos por carbonatos en las margas terciarias, así como una correlación positiva entre ambos parámetros. Esto indica un aumento progresivo de la proporción de minerales ferromagnéticos en la fracción no carbonatada de los materiales terciarios (en concordancia con lo deducido de la Figura 5.1.1.23). Esta tendencia no se observa en el caso de la coercitividad o el cociente S_{100mT} , parámetros correlacionados negativamente entre sí, como es de esperar, y que no presentan tendencias generales claras cuando se consideran los errores asociados. Esto indica que el aumento paulatino de la cantidad de minerales ferromagnéticos en la fracción no carbonatada de los materiales terciarios no está acompañado por un cambio general en su mineralogía. No obstante, en los materiales terciarios existe una correlación positiva entre las variaciones de alta frecuencia de la IRM_{500mT} (superpuestas al incremento general) y la coercitividad de la remanencia, coincidiendo los máximos relativos de IRM con valores mayores de coercitividad de la remanencia (~40 mT), y los mínimos relativos de IRM con valores inferiores de H_{cr} (~30-35 mT). En los materiales cretácicos la correlación entre ambos parámetros es mucho menos clara, dada la escasez de muestras y los errores en la estimación de H_{cr} . Las fluctuaciones relativas de IRM pueden interpretarse, en primera aproximación, como variaciones en la cantidad de material ferromagnético presente en las muestras, mientras que las variaciones de la coercitividad de la remanencia y de S_{100mT} indican cambios en la proporción entre las fases ferromagnéticas de alta y baja coercitividad. Estos resultados indican, además del incremento general de la proporción de ferromagnéticos en la fracción no carbonatada, aumentos esporádicos superpuestos, asociados a incrementos en la proporción de fases de alta coercitividad. Además, estas oscilaciones son más marcadas en los materiales del Daniense basal que en los del Maastrichtiense terminal.

Para interpretar los resultados expuestos en el párrafo anterior acotemos primero las distintas posibilidades. En primer lugar hay que considerar que la fracción ferromagnética de las muestras puede tener dos orígenes distintos: puede tratarse de material detrítico procedente del continente y arrastrado hasta las cuencas marinas por transporte fluvial o eólico; o pueden ser fases autigénicas formadas *in situ* en el

sedimento durante la diagénesis temprana de éste, bien mediante procesos inorgánicos o, más probablemente, por mediación orgánica. Por supuesto, ambos orígenes pueden actuar simultáneamente en distintas proporciones. En el caso de material ferromagnético detrítico procedente del continente, estará en principio constituido por diferentes fracciones: por un lado, granos minerales de origen primario heredados directamente de las rocas meteorizadas, como por ejemplo elementos de las series de las titanomagnetitas y las titanohematites o sulfuros de hierro como la pirrotina, procedentes de rocas ígneas; por otro lado, la fracción terrígena puede incluir óxidos y oxi-hidróxidos de hierro secundarios (o neoformados), producidos por alteración biogeoquímica durante los procesos de meteorización y edafogénesis en los ambientes continentales. Aunque los procesos de edafogénesis pueden originar una amplia variedad de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, dependiendo entre otros factores de las condiciones climáticas, la goethita es con diferencia el más frecuente y casi siempre el más abundante (ver por ejemplo Duchaufour, 1987; Cornell y Schwertmann, 2003). Las fases autigénicas producidas durante la diagénesis temprana del sedimento pueden ser también muy variables. Por ejemplo, en sedimentos ricos en materia orgánica donde se generan ambientes reductores pobres en oxígeno (por ejemplo sapropoles), es frecuente la producción de sulfuros de hierro, como la greigita, o de óxidos como la magnetita, con frecuencia procedentes de los magnetosomas de las distintas especies de magnetobacterias que proliferan en estos ambientes (Hesse y Stolz, 1999; Evans y Heller, 2003). También es frecuente la precipitación autigénica, en frentes de reducción-oxidación donde se producen cambios bruscos de *Eh* (potencial redox), de minerales como la goethita nanocristalina o la ferrihydrita, que con el tiempo se transforman en goethita con grados mayores de cristalinidad o incluso en hematites (Cornell y Schwertmann, 2003; van der Zee et al., 2003).

Para discriminar entre estas posibilidades en Agost, podemos investigar si existe alguna correlación entre las variaciones observadas en la fracción ferromagnética y algún indicador independiente de detritismo, por ejemplo el contenido en caolinita. La caolinita es un mineral arcilloso de neoformación que aparece durante la edafogénesis, aumentando su abundancia en los suelos cuanto más húmedo y cálido sea el clima en el que se formen éstos y pudiendo ser dominante en suelos tropicales y ecuatoriales (Chamley, 1989; Fagel, 2007). Este tipo de suelos genera además abundante goethita y, si adicionalmente se dan contrastes estacionales de humedad/precipitación, esta goethita aparece frecuentemente combinada con hematites (Duchaufour, 1987; Chamley, 1989; Cornell y Schwertmann, 2003). La Figura 5.1.1.24 recoge los datos de abundancia de caolinita obtenidos por Martínez-Ruiz (1994) junto con la IRM_{500mT} . Teniendo en cuenta que se trata de dos muestreos diferentes, la correlación entre ambos parámetros en el Daniense basal (en los primeros ~45 cm del Daniense, donde se tienen suficientes datos de caolinita) es destacable: los aumentos de IRM, que como ya hemos visto están asociados a aumentos en la coercitividad de la remanencia, coinciden con máximos relativos en el porcentaje de caolinita.

Esto parece indicar que durante el Daniense basal se produjeron aumentos esporádicos en el aporte de elementos detríticos propios de suelos formados típicamente (aunque no exclusivamente, ver por ejemplo Thiry, 2000) en climas cálidos y húmedos: caolinita y goethita (+hematites). Estos aumentos pueden tener, a priori, distintas causas: *i*) si la tasa de erosión continental y de aporte de terrígenos a las cuencas marinas fuera constante y no hubiese cambios en las áreas fuente, implicarían condiciones climáticas cambiantes (clima más cálido y húmedo en los picos de caolinita/IRM); *ii*) si consideramos el clima y el área fuente como constantes, deduciríamos tasas erosivas o de transporte cambiantes, con mayor transporte de terrígenos coincidiendo con los picos de caolinita/IRM (hay que mencionar aquí el fenómeno de fraccionamiento por transporte de los minerales de la arcilla: en general la caolinita presenta mayores tamaños efectivos, considerando la floculación, que otras arcillas y por tanto es depositada más cerca de su fuente, dada una capacidad de transporte determinada); *iii*) cambios en el área fuente de los sedimentos, siendo constantes tanto el clima como las tasas de erosión y transporte; o *iv*) una combinación de los factores

anteriores. Aquí es importante introducir las conclusiones del examen crítico realizado por Thiry (2000) sobre el potencial de utilización de las arcillas marinas como marcadores paleoclimáticos, en especial el hecho de que los procesos de edafogénesis son procesos muy lentos que requieren tiempos del orden de ~ 1 Ma para producir suelos caolíníticos (o de otro tipo) en equilibrio con el clima y con volúmenes suficientes como para dejar una huella sedimentaria clara, lo cual hace que la resolución temporal de cualquier interpretación paleoclimática directa del contenido en arcillas detríticas de los sedimentos marinos no pueda ser nunca mejor que ~ 1 Ma. Dado que las fluctuaciones en el contenido en caolinita y en minerales de alta coercitividad (goethita+hematites) en el Daniense de Agost son de un periodo muy inferior a esta resolución, no sería posible ninguna interpretación puramente paleoclimática [hay que descartar la opción i) de arriba]. Hay que concluir que estas fluctuaciones se deben a cambios en el área fuente de los sedimentos, a cambios en la intensidad de la erosión y el transporte o a una combinación de ambos; en definitiva, a cambios en la intensidad y/o la geometría de los agentes erosivos y de transporte. Por supuesto, estos cambios pueden estar asociados a cambios climáticos, pero no es posible establecer una correlación climática directa, no es posible concluir que un aumento de caolinita (y goethita+hematites) indica inequívocamente un clima más cálido y húmedo.

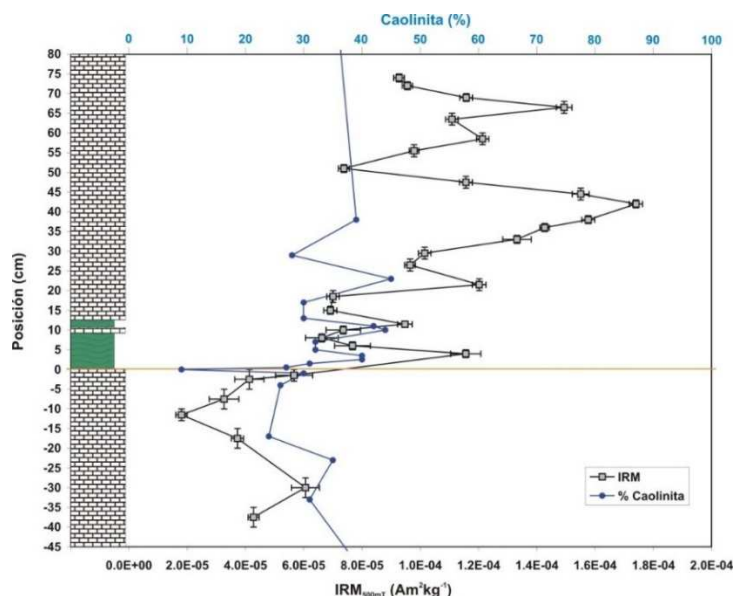


Figura 5.1.1.24. Correlación entre el porcentaje de caolinita dentro del total de arcillas (Martínez-Ruiz, 1994) y la Irm_{500mT} para la sección de Agost.

En el Maastrichtiense terminal la correlación es menos clara y hay que tener cierta cautela, debido a que estamos comparando muestreos diferentes. No obstante, parece en principio que es del mismo signo que para el Daniense basal, aunque las oscilaciones de la Irm son de mucha menor amplitud y, como ya se dijo, no están asociadas con cambios evidentes en la coercitividad de la remanencia (considerando los errores asociados). Si tenemos en cuenta las estimaciones de las tasas de sedimentación compacta (1.98 cm/ka Maastrichtiense; 0.33 cm/ka arcilla Daniense; 0.83 cm/ka margas Daniense; Groot et al., 1989), y que los picos de Irm están situados en -30, +4, +11.5, +21.5, +42, +58.5 y +66.5 cm (medidos desde el límite K-T), obtenemos una separación temporal entre picos sucesivos de ~ 27 , 23, 12, 25, 20 y 10 ka, empezando por el primer pico del Maastrichtiense y terminando por el último detectado en el Daniense. Obviamente, estos cálculos son estimaciones muy burdas, pero resulta sorprendente que estos periodos se acerquen tanto a los propios de la precesión del eje de rotación terrestre (periodicidades entre 19 y 24 ka; Kodama y Hinnov, 2015). Si este análisis se confirmase con un estudio más amplio (estratigráficamente), concluiríamos que estas variaciones observadas en los parámetros magnéticos estarían producidas, en último término, por oscilaciones climáticas con periodicidades en el rango de la precesión terrestre, que influye principalmente en las diferencias estacionales de insolación.

El escenario que se nos presenta en Agost es por tanto una sedimentación de talud continental durante el Maastrichtiense final con muy bajos aportes ferromagnéticos, probablemente de minerales detríticos tipo titanomagnetita/titanomaghemita complementados con cantidades variables de minerales de alta coercitividad como la goethita, generados durante la edafogénesis en el clima cálido y húmedo propio de la zona y de la época y evidenciado por la abundancia de caolinita. El impacto meteorítico del límite K-T sería responsable de la aportación repentina del material de la lámina de impacto a la cuenca sedimentaria, muy enriquecido en material ferromagnético de muy baja coercitividad, principalmente las espinelas meteoríticas ricas en magnesio, níquel y otros elementos, con estados muy elevados de oxidación. La presencia de restos de pirita en la lámina de impacto sugiere que las condiciones del sedimento se volvieron fuertemente reductoras inmediatamente después de su deposición, debido posiblemente al elevado aporte de materia orgánica muerta resultante de la mortandad masiva ocurrida en conexión con el impacto meteorítico (ver por ejemplo Brooks et al., 1985; Martínez-Ruiz et al., 1997, 1999). La goethita y la hematites presentes en la lámina de impacto podría ser explicada como producto de oxidación de parte de esta pirita durante etapas posteriores (Martínez-Ruiz et al., 1997, 1999), aunque hay que notar que otros autores han interpretado la goethita y la hematites presentes en el límite K-T de diferentes secciones (incluida Agost) como una fase formada por condensación-cristalización directa en el seno de la pluma de impacto (Wdowiak et al., 2001). Hay también otros autores que han interpretado fases similares halladas en el límite K-T de otras secciones como productos de oxidación formados *in situ* a partir de fases de impacto originales generadas en la pluma de impacto, ya sean nanopartículas de hierro-níquel (FeNi; Verma et al., 2001, 2002; Bhandari et al., 2002) o de marcasita/pirita (FeS₂; Ferrow et al., 2011a, b). Sobre estas diferentes posibilidades se tratará ampliamente en el Capítulo 6 de Discusión.

Tras el evento de impacto se restablecería la deposición de materiales terrestres empobrecidos en carbonatos y con baja contribución ferromagnética, de nuevo dominada por minerales detríticos tipo titanomagnetitas o titanomaghemitas y otras fases de alta coercitividad, principalmente goethita y probablemente hematites. Otros aportes posibles, al menos en una muestra de margas del Daniense (en +38 cm), son sulfuros de hierro, como la pirrotina, que sería típicamente detrítica heredada de rocas ígneas, o la greigita, que sería generada durante la diagénesis temprana en los horizontes subóxico o anóxico de los sedimentos. Además, el Daniense basal estaría marcado por un incremento general en el aporte de la fracción ferromagnética, con fluctuaciones superpuestas en el aporte detrítico (caolinita y ferromagnéticos de alta coercitividad como la goethita), con una periodicidad que tentativamente podemos considerar compatible con el rango de la precesión terrestre. Estas fluctuaciones tienen claramente mayor amplitud en el Daniense basal que en el Maastrichtiense terminal, lo que puede deberse a una mayor sensibilidad del sistema terrestre a forzamientos climáticos externos, probablemente como consecuencia de la severa degradación de los ecosistemas debido a la extinción masiva del límite K-T. Simultáneamente, los minerales de baja coercitividad de la fracción ferromagnética del sedimento presentan una disminución general del tamaño de grano en el Daniense y hacia el techo del intervalo estudiado, lo que podría indicar: *i)* un aumento de la intensidad de meteorización en el continente, fragmentándose los granos primarios o heredados (i.e. titanomagnetitas/titanomaghemitas) hasta tamaños menores; *ii)* un alejamiento relativo de la sección de las áreas fuente de terrígenos; *iii)* un mayor aporte de fases pedogénicas ferrimagnéticas de grano fino (tipo magnetita o maghemita, habitualmente formadas por mediación biológica en las capas superiores de los suelos; Evans y Heller, 2003), frente a los minerales ferrimagnéticos heredados; o *iv)* modificaciones en las condiciones de producción de materiales autigénicos durante la diagénesis de los sedimentos, por ejemplo con un aumento en la producción de magnetita biológica, típicamente monodominio, en el Daniense (ver por ejemplo Abrajewitch y Kodama, 2009). Finalmente, la bioturbación posterior al límite K-T produciría la redistribución de una fracción del material de la lámina de impacto en los centímetros de sedimento

inmediatamente por debajo y por encima, reflejándose en las propiedades magnéticas. Además, la alteración diagenética de la lámina de impacto sería responsable de la sustitución del material original de las microesférulas de impacto por feldespato potásico (microesférulas de feldespato potásico) o por oxihidróxidos de hierro (microesférulas de Fe-O), dominados por goethita, una parte de la cual sería nanocrystalina, y con algo de hematites. Este esquema básico se volverá a tratar cuando se comparen los resultados de todas las secciones estudiadas.

5.1.2. Caravaca

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En la Figura 5.1.2.1 se recoge la variación de los parámetros magnéticos con la posición estratigráfica para la sección de Caravaca (ver Tabla A.1.2 del Apéndice A.1 para los valores numéricos). Igual que en el caso de Agost, la lámina de impacto en Caravaca presenta altos valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} , un valor bajo de la coercitividad de la remanencia y un valor muy próximo a la unidad de S_{100mT} . La lámina de impacto está, por tanto, enriquecida en material ferromagnético de baja coercitividad, con una contribución baja de fases de alta coercitividad a la señal magnética total. Además, la muestra inmediatamente por encima de la lámina de impacto (+0.55 cm) presenta una tendencia similar, aunque con valores algo más parecidos a los del resto de las muestras (ver Figura 5.1.2.2). Esto indica, como en Agost, una posible contaminación de la muestra en +0.55 cm con fragmentos de material de la lámina de impacto (debida al proceso de separación en laboratorio), o bien, más probablemente, que las fases minerales responsables del pico magnético de la lámina de impacto se encuentran también de forma natural en el material inmediatamente superior, por lo que su distribución estratigráfica sería algo más amplia.

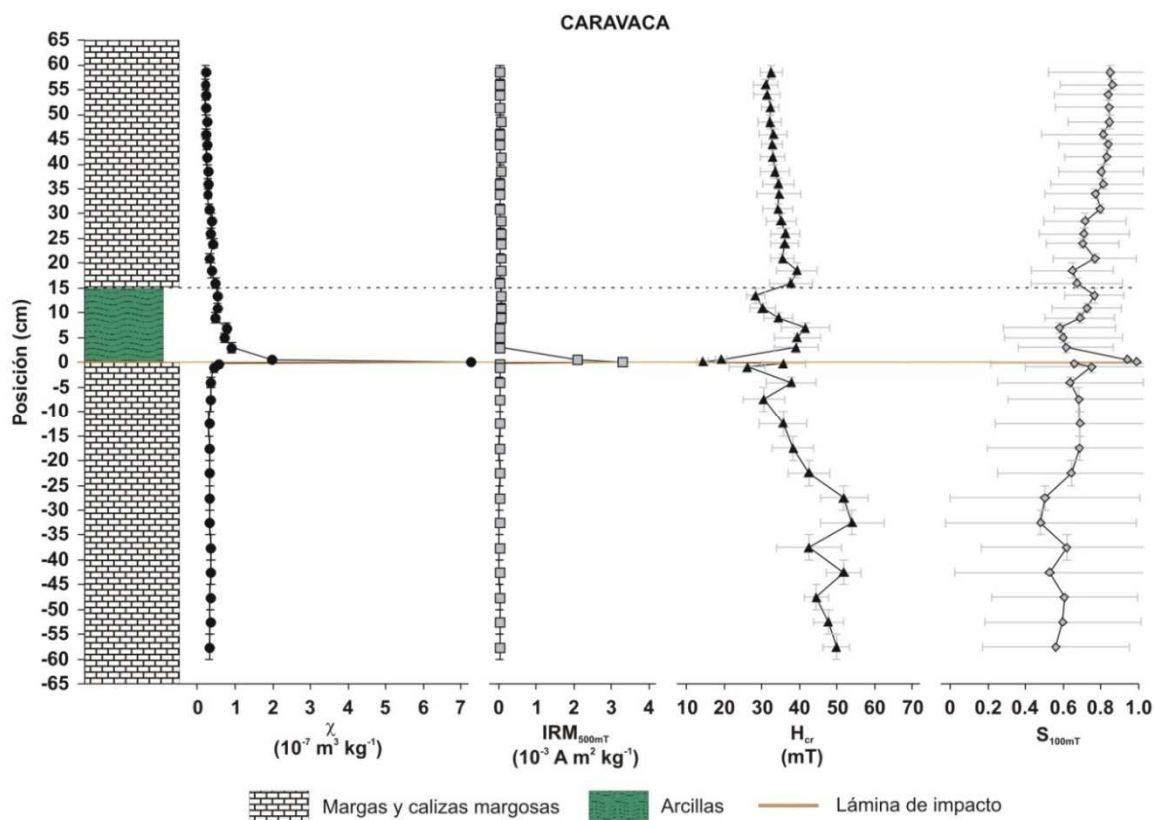


Figura 5.1.2.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Caravaca.

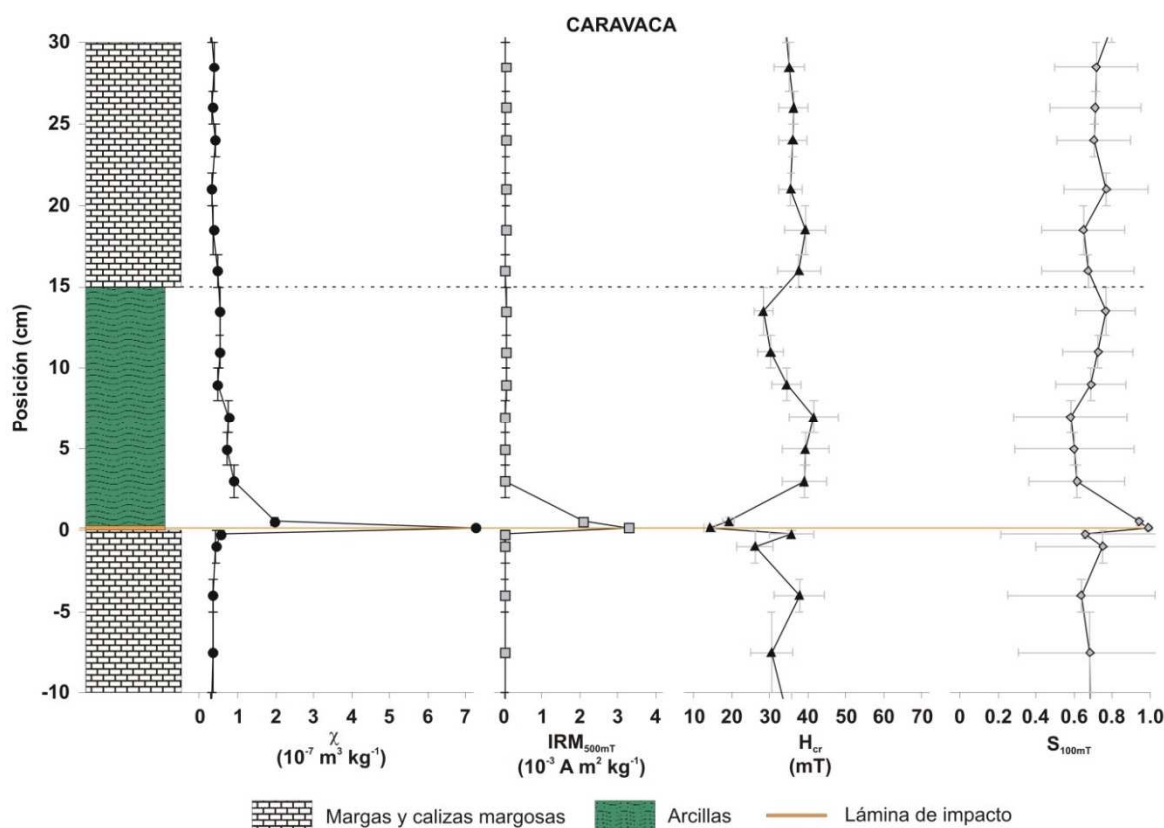


Figura 5.1.2.2. Ampliación de la Figura 5.1.2.1 en torno a la lámina de impacto.

En la Figura 5.1.2.3 se han representado los mismos datos, pero eliminando los correspondientes tanto a la lámina de impacto como a la muestra inmediatamente por encima, para poder visualizar correctamente los valores del resto de las muestras y poder examinar la variación estratigráfica de los parámetros. Se observan varios aspectos importantes. Primero, los valores de susceptibilidad, partiendo de un valor de fondo bajo durante el Maastrichtiense final, experimentan un incremento significativo en las primeras arcillas terciarias. Esto, como en el caso de Agost, es esperable por el cambio de litología. A continuación, la susceptibilidad va disminuyendo paulatinamente en las arcillas y margas terciarias; aunque casi no se aprecie, pues se alcanza el límite superior del muestreo, parece que la susceptibilidad vuelve a alcanzar valores de fondo aparentemente estables 50-55 cm por encima del límite K-T (lo que equivaldría a aproximadamente 40 ka según las tasas de sedimentación de Arinobu et al., 1999). Igual que en Agost, los valores de susceptibilidad de fondo del Daniense basal son perceptiblemente inferiores a los valores de fondo del Maastrichtiense terminal. Los valores de IRM_{500mT} se comportan de modo distinto: se aprecia un incremento en la mitad superior de las arcillas terciarias respecto a las margas cretácicas, y luego una disminución en las margas terciarias.

Los valores típicos de IRM_{500mT} en las margas terciarias son visiblemente superiores a los de las margas cretácicas. Al contrario de lo que sucede para la susceptibilidad, la IRM_{500mT} no parece alcanzar en las margas terciarias valores inferiores a los cretácicos, al menos en el rango estratigráfico muestreado. La coercitividad de la remanencia parece comportarse de modo contrario a la IRM_{500mT} : los valores son relativamente altos durante el Maastrichtiense terminal y disminuyen paulatinamente a lo largo de la sección y en el Daniense basal, con fluctuaciones de mayor frecuencia superpuestas a esta tendencia general en las margas cretácicas y en las arcillas terciarias. Estas fluctuaciones, que no se observan en las margas terciarias, parecen estar correlacionadas negativamente con la IRM_{500mT} , de modo que a máximos relativos de H_{cr} les corresponden mínimos relativos de IRM_{500mT} y viceversa. El parámetro S_{100mT} está correlacionado

negativamente con H_{cr} y aporta información similar, indicando ambos parámetros una disminución paulatina de la proporción de minerales de alta coercitividad dentro de la fracción ferromagnética.

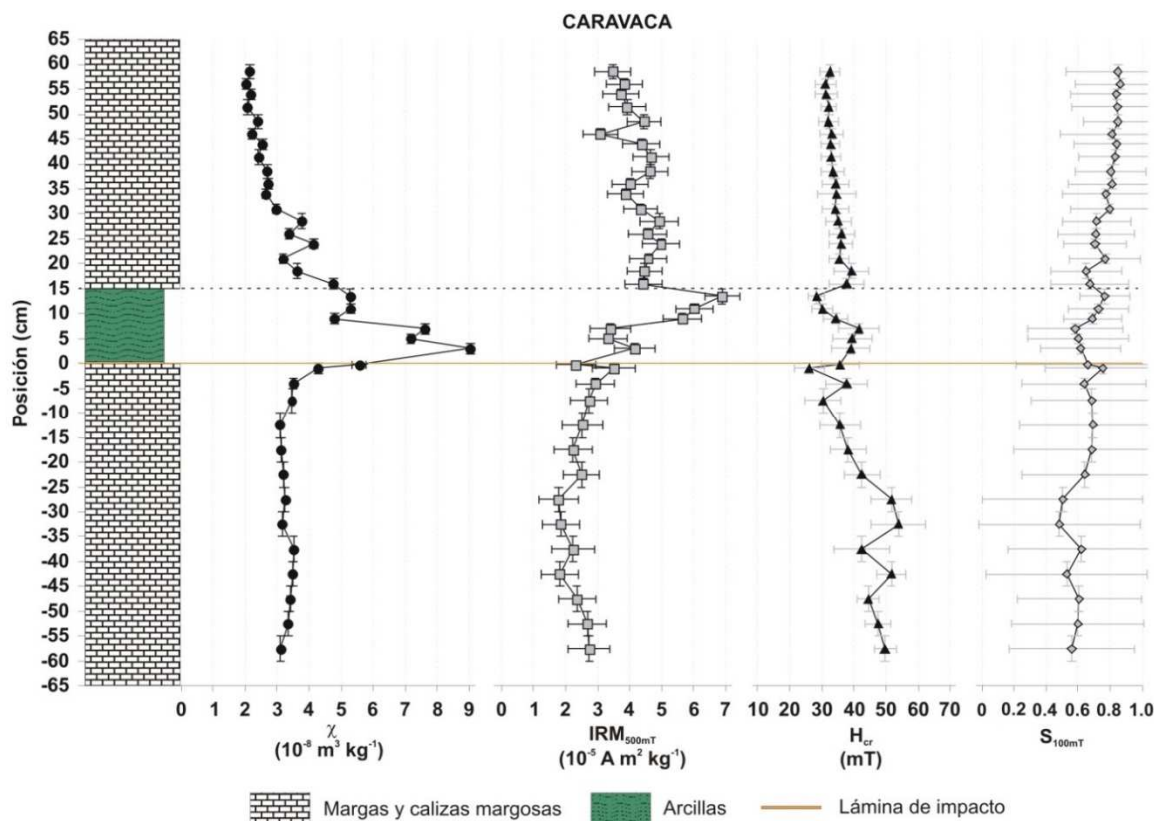


Figura 5.1.2.3. Tendencias generales en los parámetros magnéticos. Se han eliminado los valores de la lámina de impacto y de la muestra inmediatamente superior.

También en Caravaca podemos aplicar una corrección a nuestros datos por el contenido en carbonatos. Para ello usamos de nuevo los datos de Martínez-Ruiz (1994), sujetos a la problemática ya explicada en el apartado 5.1.1 respecto a la no coincidencia exacta de los muestreos del trabajo citado y del que aquí se presenta, y de las posibles variaciones laterales en la propia sección. En Caravaca, además de interpolar los datos de contenido en carbonatos para las posiciones concretas de las muestras de este estudio, se deben extrapolar, pues el trabajo de Martínez-Ruiz (1994) abarcó un rango estratigráfico menor al del presente estudio. Esto hace que la corrección por carbonatos en Caravaca sea menos fiable que en el caso de Agost. La Figura 5.1.2.4 recoge los resultados de efectuar esta corrección por carbonatos, tanto para la susceptibilidad como para la IRM_{500mT} .

Se observa que el pico magnético de la lámina de impacto permanece, y por tanto no se debe a la disminución acusada del contenido en carbonatos en dicha lámina (que descienden hasta el ~10%), sino a un aumento importante de material ferromagnético en la propia fracción no carbonatada. Parece que, tras la corrección, persiste un aumento relativo de susceptibilidad en los primeros materiales terciarios (arcillas y primeras margas), aunque esto puede deberse a la disparidad del muestreo con el de Martínez-Ruiz (1994); de hecho, los datos de carbonatos de la Figura 5.1.2.4 no parecen encajar bien con la litología, da la impresión de que el muestreo de Martínez-Ruiz (1994) se realizó en un punto de la sección donde las arcillas terciarias presentaban un menor espesor; no obstante, hay que hacer notar que la transición entre la arcilla del límite K-T y las margas danienses es gradual, con lo que nuestra elección del límite superior de aquella, basada meramente en su aspecto visual en campo, tiene cierto grado de arbitrariedad. También se observa que la

susceptibilidad corregida por carbonatos, una vez que alcanza valores estables en las margas terciarias, es muy similar o algo mayor a la de los materiales cretácicos. Esto indica que en Caravaca, al igual que en Agost, los valores menores de susceptibilidad (sin corregir por carbonatos, Figura 5.1.2.3) en las margas terciarias respecto de las margas cretácicas se deben al aumento del contenido en carbonatos en las margas terciarias respecto de las cretácicas. El comportamiento observado para la IRM_{500mT} no se ve afectado significativamente por la corrección por carbonatos.

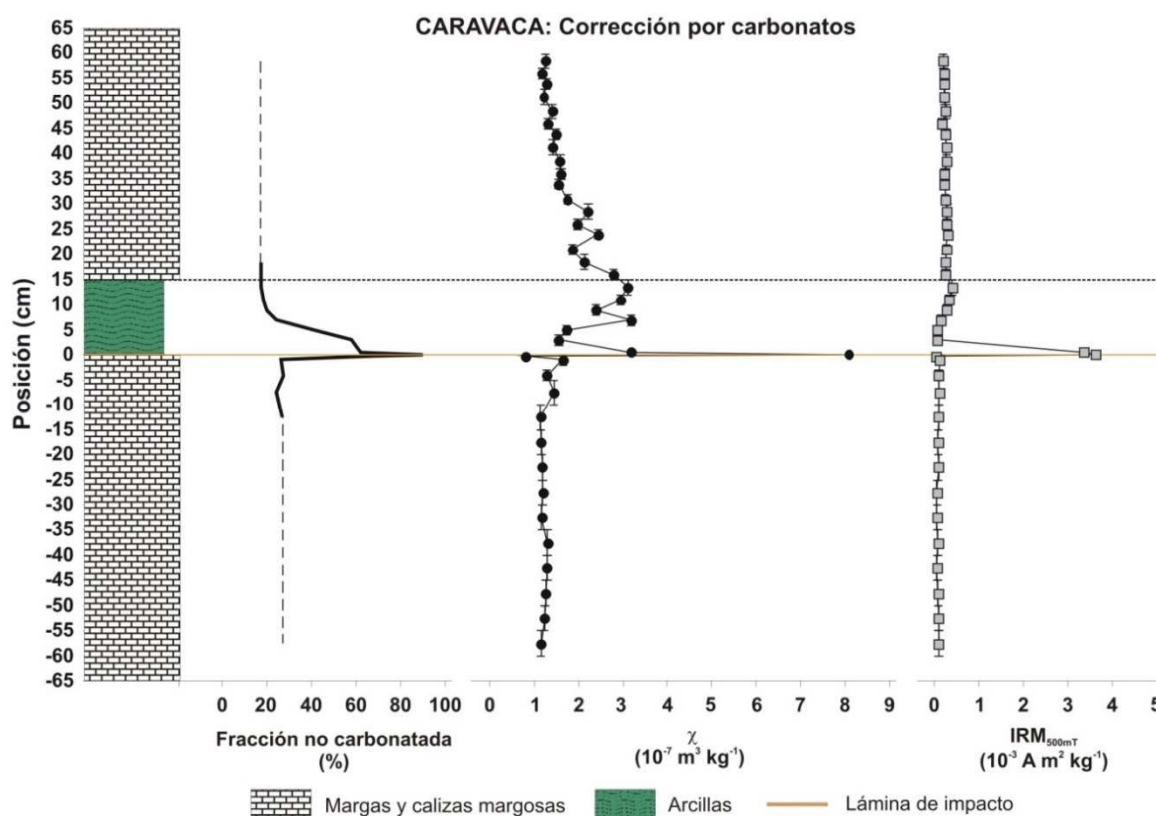


Figura 5.1.2.4. Fracción no carbonatada y susceptibilidad magnética e IRM_{500mT} corregidas por carbonatos, sección de Caravaca. Para la fracción no carbonatada, la parte discontinua representa rangos estratigráficos donde se ha efectuado una extrapolación de los datos; en dichos rangos, la corrección por carbonatos a la susceptibilidad y la IRM se ha realizado con los datos extrapolados, por lo que los resultados han de tomarse con mucho cuidado.

Curvas de adquisición de la IRM

Las Figuras 5.1.2.5 y 5.1.2.6 muestran las curvas de IRM de las muestras de Caravaca, tanto en escala lineal como logarítmica. La 5.1.2.5 recoge las curvas de desimantación DC, invertidas y normalizadas, de todas las muestras, obtenidas mediante el *Coercivity Spectrometer*, alcanzando los 0.5 T de campo máximo. Observamos que el comportamiento de la lámina de impacto es distinto del resto de muestras, con un dominio muy claro de una fase de baja coercitividad cuyo espectro de coercitividades está desplazado hacia campos bajos, y una contribución menor de fases de alta coercitividad a la señal total. La muestra en +0.55 cm (inmediatamente superior a la lámina de impacto) tiene un comportamiento muy parecido, aunque con el espectro de coercitividades desplazado ligeramente hacia campos mayores. Todas las demás muestras, ya sean de margas maastrichtenses, arcillas del límite K-T o margas danienses, son muy parecidas entre sí, con una señal resultante de la combinación de fases de baja coercitividad (pero cuyo espectro está desplazado hacia campos mayores que en la lámina de impacto) y fases de alta coercitividad que no alcanzan la saturación bajo el campo máximo empleado en el experimento. El ruido instrumental, evidente en las

muestras de baja intensidad (aunque aquí los valores están normalizados), se traduce en los errores asociados al cálculo de los parámetros IRM_{500mT} , H_{cr} y S_{100mT}

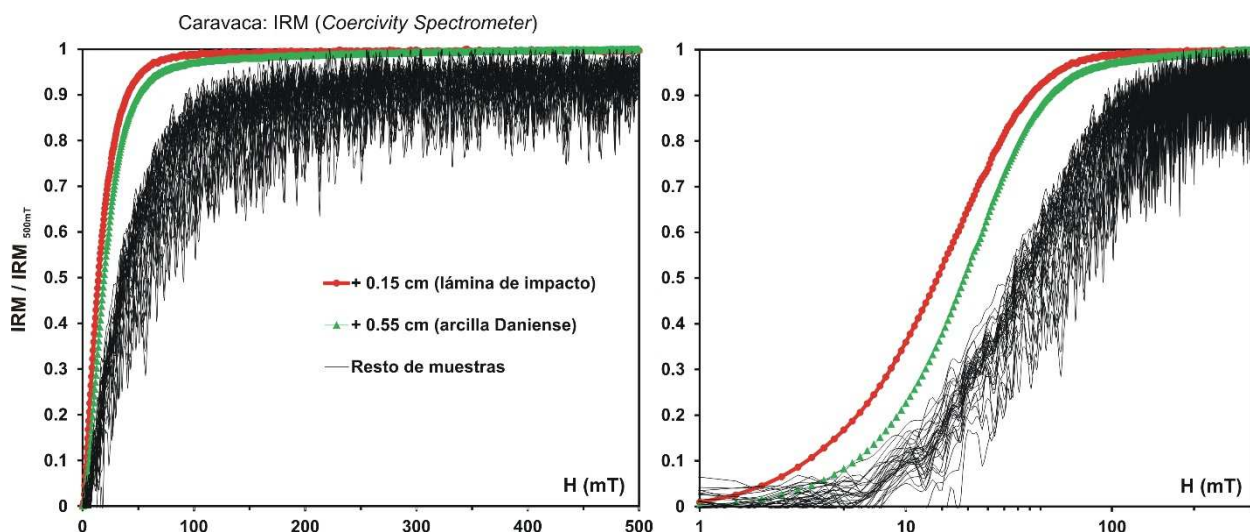


Figura 5.1.2.5. Curvas de IRM de Caravaca, medidas con el Coercivity Spectrometer. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, el campo aplicado en escala logarítmica, para una mejor apreciación. Las curvas representadas son las de desimación DC (direct current back-demagnetization) de la IRM, invertidas y normalizadas por el valor máximo.

Los resultados anteriores se confirman en la Figura 5.1.2.6, donde se recogen las curvas de adquisición de la IRM para un subconjunto representativo de muestras, medidas haciendo uso de un imanador de pulsos hasta campos máximos de 2.2 T. Obtenemos así la información adicional de que las fases de alta coercitividad presentes en las muestras no llegan a saturarse ni en estos campos máximos. Aunque en mucha menor proporción que en el resto de muestras, la lámina de impacto también presenta una contribución de fases de alta coercitividad que no saturan por debajo de 2.2 T. Esta contribución es más sutil, y su importancia (relativa a la fase de baja coercitividad) es mucho menor, que en el caso de Agost, donde era muy evidente la presencia de fases de alta coercitividad.

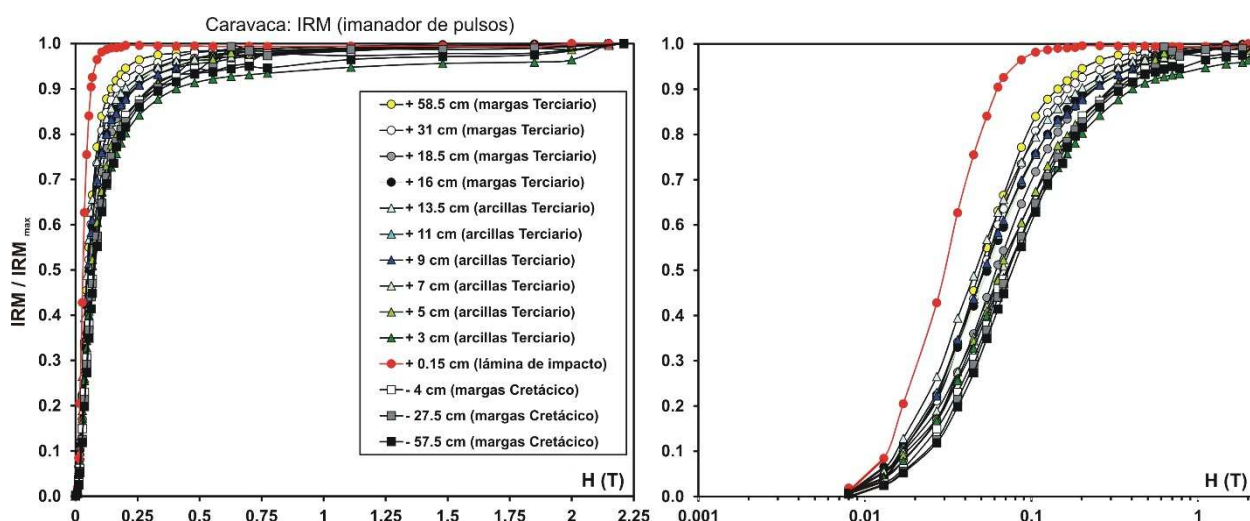


Figura 5.1.2.6. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM de un subconjunto de muestras de Caravaca, imanadas con un imanador de pulsos y medidas con un magnetómetro JR5. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, el campo aplicado en escala logarítmica.

Desimanación térmica de la IRM

En la Figura 5.1.2.7 se exponen los resultados del experimento de desimanación de una IRM impartida en tres ejes ortogonales (Lowrie, 1990) para cuatro muestras de Caravaca representativas de todas las litologías: margas del Daniense (5.1.2.7 A); arcilla del límite K-T (5.1.2.7 B); margas del Maastrichtiense (5.1.2.7 C); y lámina de impacto (5.1.2.7 D). Además se muestra la evolución de la imanación total frente a la temperatura (5.1.2.7 E) y la evolución de la susceptibilidad magnética durante el calentamiento (5.1.2.7 F). Ésta última indica cambios mineralógicos irreversibles a partir de 250° C para la lámina de impacto, y a partir de 400-450° C para el resto de muestras. Para la realización del experimento, las muestras se consolidaron con silicato sódico hidratado (*waterglass*, ver Capítulo 3: Metodología).

El eje de mayor imanación es el de 0.12 T en todas las muestras, aunque de forma muy acentuada para la lámina de impacto, donde los otros dos ejes tienen intensidades mucho menores, lo cual se debe al dominio de minerales de baja coercitividad. Las margas maastrichtienses y danienses y las arcillas danienses presentan caídas fuertes por debajo de 75-120° C, indicando la presencia de goethita; el hecho de que estas caídas se vean en los tres ejes, y no sólo en el de alto campo, indica que dicha goethita presenta un amplio espectro de coercitividades que alcanza campos bajos. El eje de 2 T de la muestra de arcillas danienses presenta una caída en 675° C, lo que indica la presencia de hematites en la muestra. En las muestras en +31 cm (margas danienses) y -27.5 cm (margas maastrichtienses), también existen caídas en la imanación del eje de 2 T en 675° C, indicando igualmente la presencia de hematites. Estas caídas no se aprecian en la Figura 5.1.2.7, debido a la escala y a la baja imanación contenida en este eje, pero se hacen visibles si representamos sólo la imanación del eje de 2 T (Figura 5.1.2.8). Vemos que el eje de 2 T de estas tres muestras, a pesar de contener cierta cantidad de ruido, presenta un comportamiento muy similar con fluctuaciones y caídas por debajo de 120° C y caídas fuertes en torno a 250-300° C, ambas debidas a la presencia de goethita, así como las caídas a 675° C debidas a hematites original. El eje de 0.12 T de estas tres muestras presenta también caídas parciales por debajo de 300° C, y la imanación remanente desaparece completamente por debajo de 550-575° C, indicando que las fases de baja coercitividad tienen temperaturas de desbloqueo compatibles con magnetita/maghemita o titanomagnetitas/titanomaghemitas. El comportamiento similar de los tres ejes, aunque las mayores intensidades se encuentran en el de 0.12 T, indica, probablemente, proyecciones parciales de la imanación del eje de 0.12 T sobre los otros dos, debido a pequeños errores de orientación durante la realización de las medidas, aunque como se ha mencionado para la goethita también puede indicar un espectro de coercitividades amplio.

La lámina de impacto es algo distinta. Aparecen caídas en torno a 75 y 100-125° C (ejes de 0.12 y 2 T), debidas probablemente a goethita, y otras dos caídas parciales en 300-350 y 450-500° C (eje de 0.12 T), lo que indica un rango amplio de temperaturas de desbloqueo para la fase dominante de baja coercitividad, compatible con la presencia de magnetitas/maghemitas con sustitución catiónica. Los cambios irreversibles evidenciados por la evolución de la susceptibilidad pueden deberse a la deshidratación (deshidroxilación) de la goethita (que puede explicar también la aparición de caídas en la imanación del eje de 2 T en 250-300° C, ver Dekkers, 1988), a la transformación de estas fases de baja coercitividad o a la aparición de nuevas fases magnéticas por transformación térmica de los minerales paramagnéticos presentes en las muestras (principalmente en las muestras arcillosas). No hay evidencias de la presencia de hematites en la lámina de impacto.

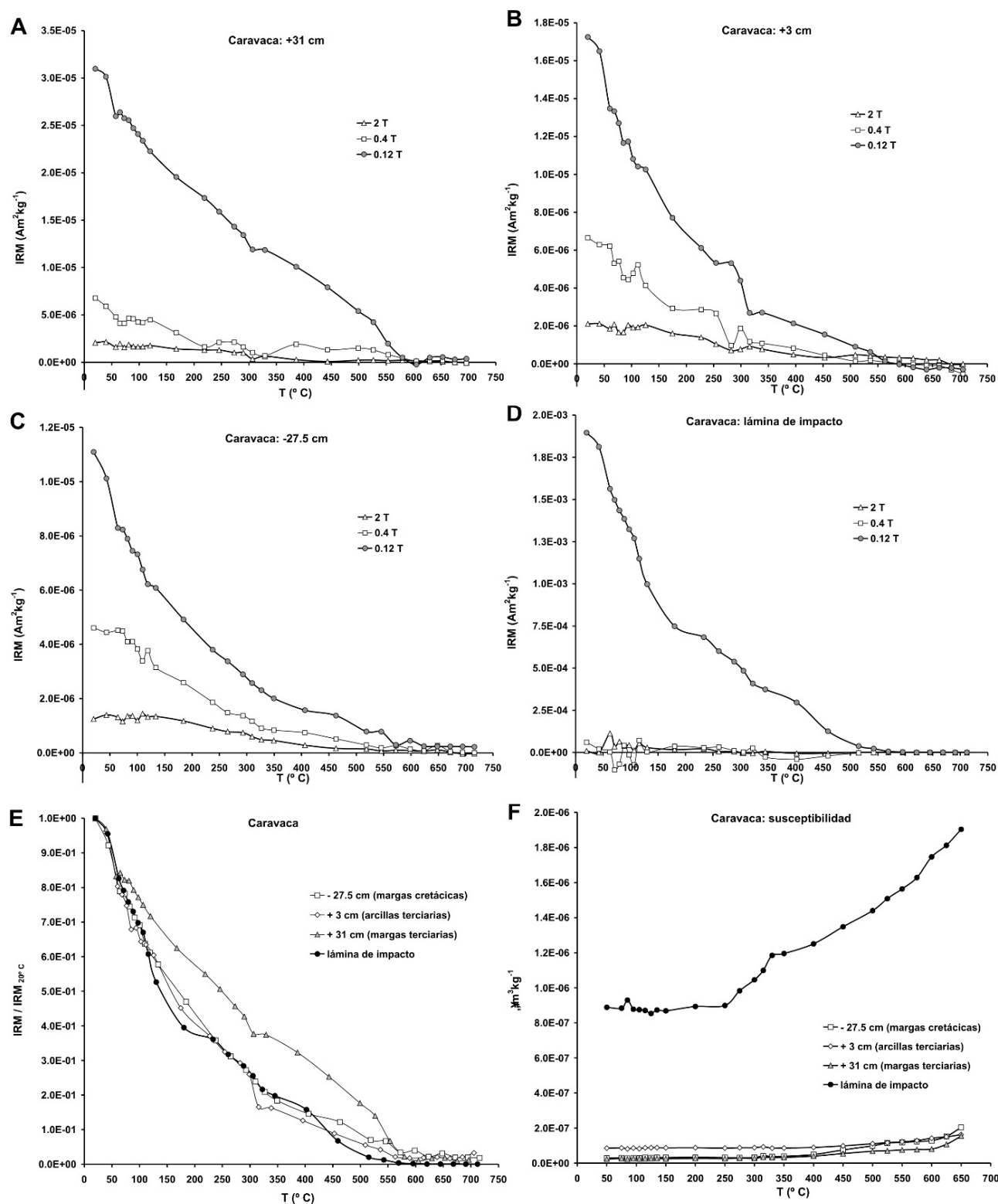


Figura 5.1.2.7. Desimanación térmica de la IRM en tres ejes ortogonales para las muestras de Caravaca. A) Muestra situada a +31 cm, margas terciarias. B) Muestra situada a +3 cm, arcillas terciarias. C) Muestra situada a -27.5 cm, margas cretácicas. D) Lámina de impacto. E) Intensidad total de la IRM normalizada, en función de la temperatura, para todas las muestras. F) Evolución de la susceptibilidad magnética de todas las muestras con el calentamiento.

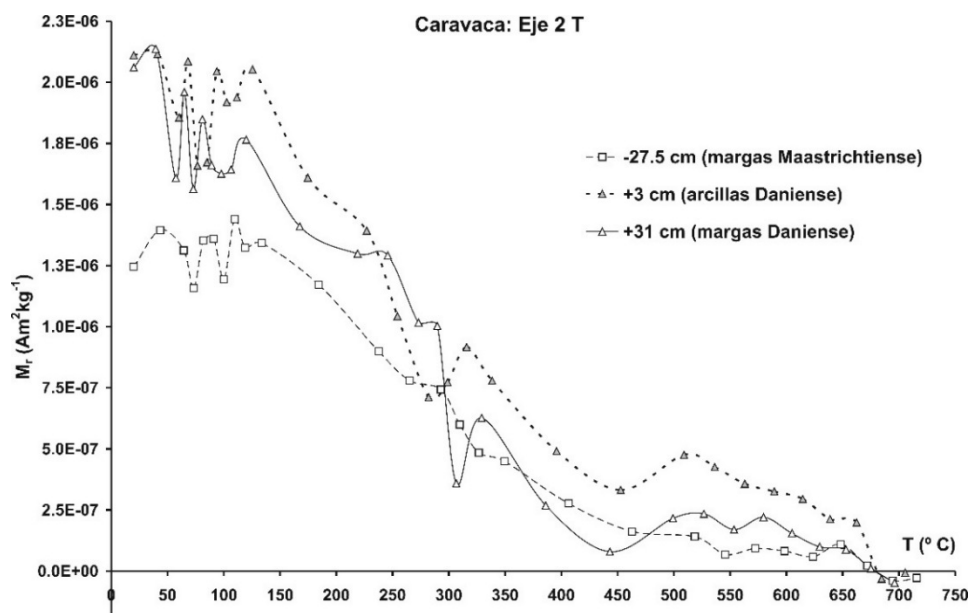


Figura 5.1.2.8. Desimananación térmica de la IRM del eje de alto campo (2 T) para muestras de Caravaca.

Ciclos de histéresis

Como en el caso de Agost, la calidad de los ciclos de histéresis de las muestras de Caravaca está determinada por su contenido en ferromagnéticos, con una menor importancia del ruido instrumental para la lámina de impacto, muy rica en material ferromagnético, una calidad algo peor para las arcillas danienses del límite K-T y mucho peor para las margas danienses y maastrichtienses (ver algunos ejemplos en la Figura 5.1.2.9). La baja intensidad de estas litologías hace que aumenten los errores correspondientes en el cálculo de los parámetros de histéresis. La corrección por fracción paramagnética de los ciclos se ha realizado restando al ciclo medido la tendencia lineal calculada a partir de 250 mT (50% del campo máximo), aunque en muestras de intensidad alta (principalmente la lámina de impacto) se puede usar un ajuste a partir del 80% del campo máximo y se obtienen resultados igualmente satisfactorios. Para muestras débiles, un corte demasiado elevado (por ejemplo del 80%) no es capaz de promediar el ruido instrumental a campos altos y la corrección paramagnética es por completo insatisfactoria.

La Figura 5.1.2.10 recoge, en un diagrama de Day, los parámetros de histéresis de todas las muestras de Caravaca, ya corregidas por fracción paramagnética. Como en el caso de Agost, este diagrama nos informará principalmente del estado magnético de la fracción ferromagnética de baja coercitividad de las muestras, aunque los parámetros se encuentran influidos en distinta medida por la fracción de alta coercitividad. Todas las muestras caen en la región PSD (pseudomonodominio o mezcla de SD y MD), en la zona cubierta por las curvas de mezcla de Dunlop (2002) y tendiendo hacia proporciones altas de material multidominio (MD). Se aprecia una tendencia en los datos: las muestras de margas danienses se hallan desplazadas claramente hacia la región de mayores proporciones de material monodominio (SD), mientras que el resto de muestras, ya sean arcillas danienses o margas maastrichtienses, tienden hacia mayores proporciones de multidominio.

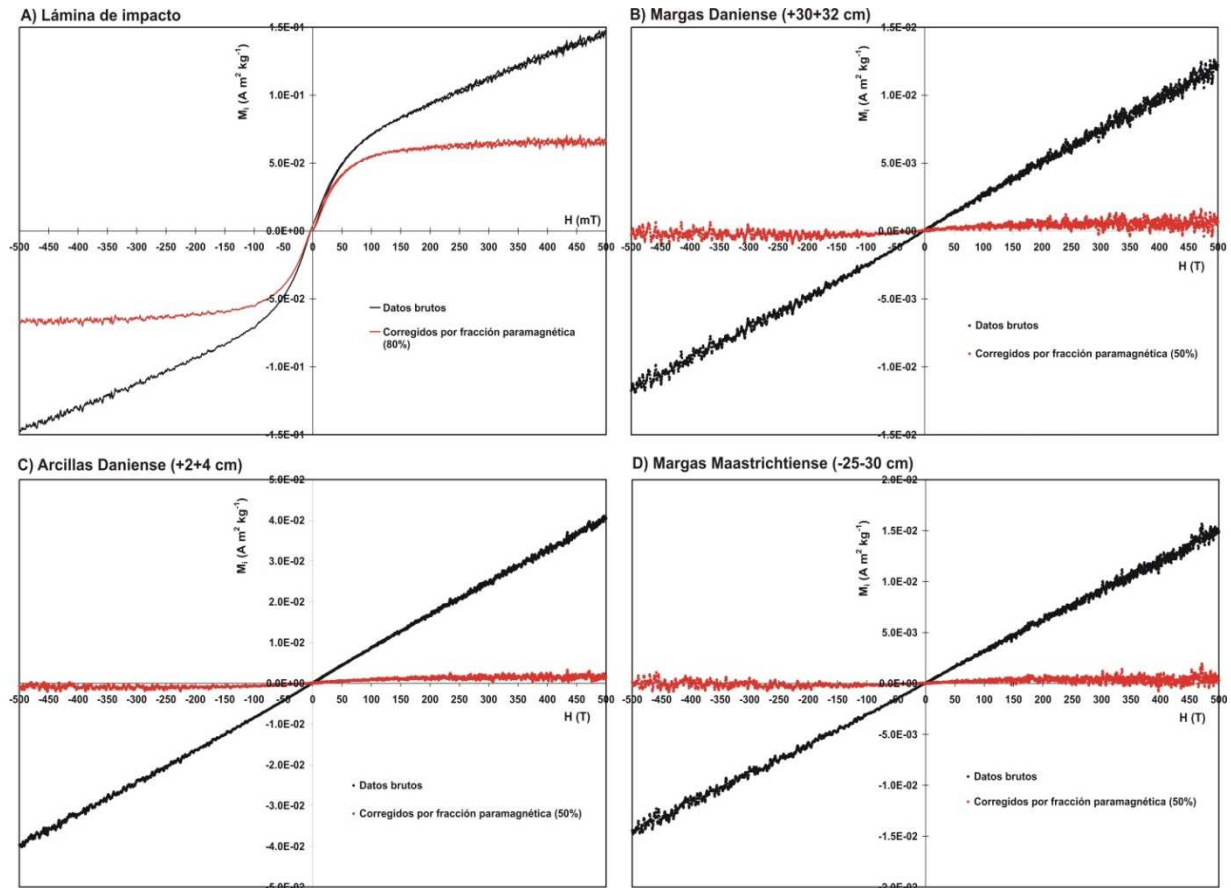


Figura 5.1.2.9. Ejemplos de ciclos de histéresis para muestras de Caravaca: A) Lámina de impacto (muy buena señal/ruido); B) Margas Daniense (muy mala señal/ruido); C) Arcillas Daniense (regular-mala señal/ruido); D) Margas Maastrichtiense (muy mala señal/ruido).

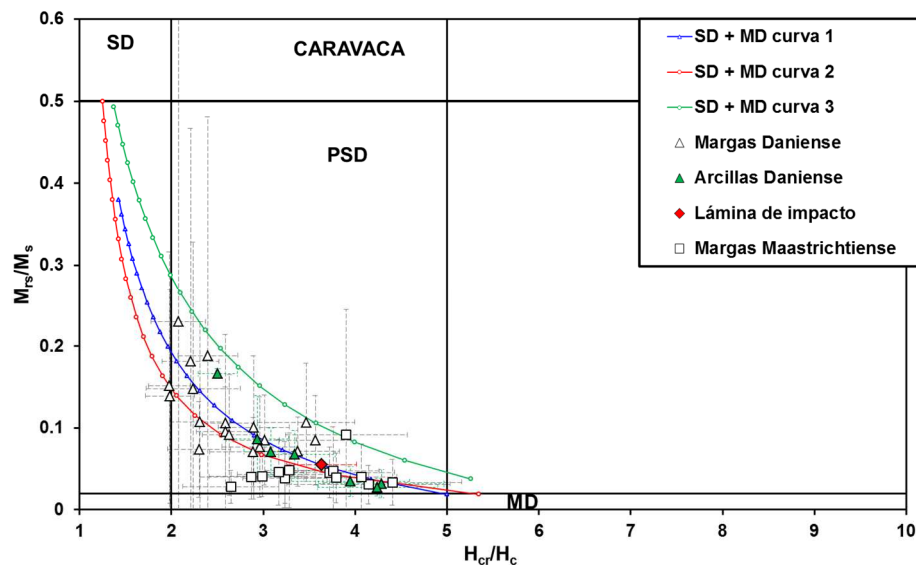


Figura 5.1.2.10. Diagrama de Day para las muestras de Caravaca, con los límites y curvas calculados por Dunlop (2002).

Para intentar clarificar esta tendencia, la Figura 5.1.2.11 recoge la expansión estratigráfica 3D del diagrama de Day. A diferencia de lo que sucedía en Agost, en Caravaca no se observa una tendencia estratigráfica clara, salvo la ya mencionada en el párrafo anterior: las margas danienses parecen tender hacia la zona SD, pero dentro de ellas no hay ninguna tendencia clara hacia el techo de la sección. No obstante, hay que tener en cuenta que los errores asociados al cálculo de los parámetros son elevados, como muestran

las barras de error de la Figura 5.1.2.10, y por tanto las apreciaciones anteriores están sujetas a una importante incertidumbre.

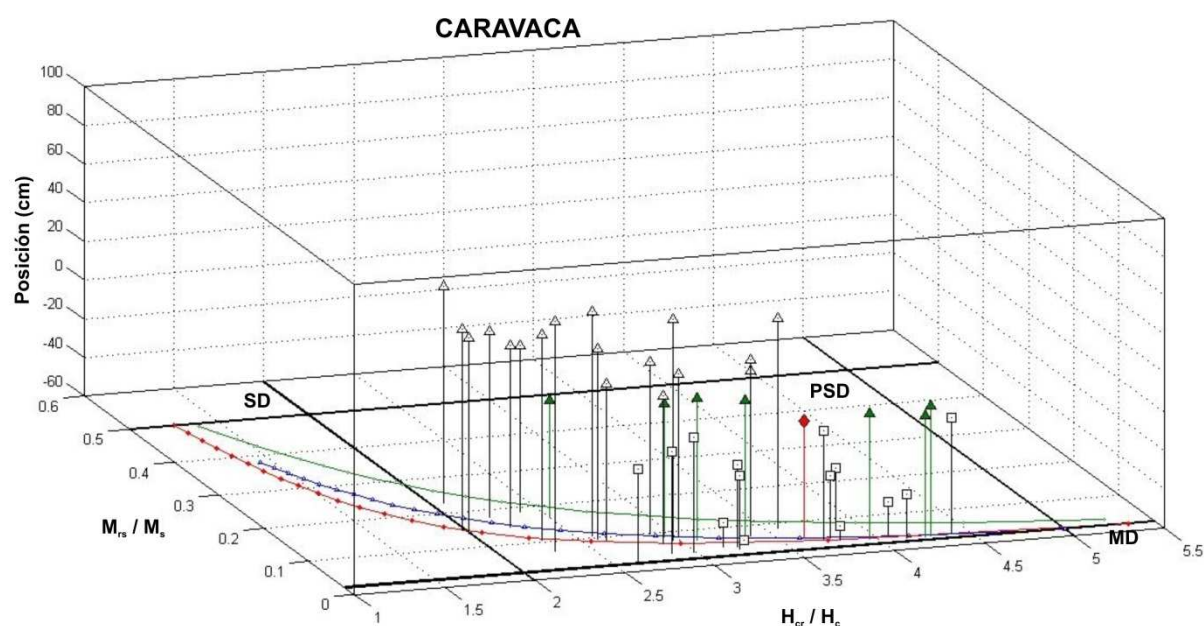


Figura 5.1.2.11. Expansión estratigráfica (3D) del diagrama de Day, con la posición estratigráfica de las muestras en el eje z. Los símbolos son los mismos que en la Figura 5.1.2.9.

Curvas termomagnéticas de la lámina de impacto

La Figura 5.1.2.12 recoge los resultados de los experimentos termomagnéticos efectuados sobre varias muestras de la lámina de impacto de Caravaca. Para ello se emplearon dos instrumentos: la balanza de Curie del laboratorio de paleomagnetismo del ETH (Zürich), alcanzando los 700° C bajo un campo aplicado de 1 T (5.1.2.12 A); y la balanza VFTB del laboratorio de paleomagnetismo de Madrid, con la que se realizaron dos experimentos, uno bajo un campo de 70 mT y hasta 700° C (5.1.2.12 B), y otro bajo un campo de 1 T y hasta 800° C (5.1.2.12 C), obteniéndose en este último caso una segunda curva de calentamiento-enfriamiento para comprobar la estabilidad de las fases creadas durante el primer calentamiento (5.1.2.12 D), ya que todos los experimentos mostraron comportamiento irreversible durante los primeros calentamientos. Además de la lámina de impacto se analizaron algunas muestras del resto de litologías, pero los resultados experimentales fueron muy pobres debido a la abundancia de material para y diamagnético y la escasez de ferromagnético, no obteniéndose información válida sobre las propiedades de las fracciones ferromagnéticas.

El comportamiento de las muestras analizadas es muy similar entre sí y a la vez parecido, pero no idéntico, al de las muestras de la lámina de impacto de Agost, y puede resumirse del siguiente modo:

- La imanación de las tres muestras presenta caídas apreciables, aunque débiles, por debajo de 100° C que indican la presencia de goethita.
- Caídas progresivas en la imanación hasta los 450-470° C, con pequeñas caídas parciales en 250-300° C.
- Un incremento en la imanación por encima de 470° C, alcanzando un máximo relativo en 510-515° C, y una disminución a partir de ahí hasta los 600-630° C, comportándose las muestras de modo paramagnético a temperaturas superiores. Esta “joroba” es claramente asimétrica, la parte en la que la imanación decrece abarca un rango de temperaturas más amplio que la parte inicial en la que la imanación crece.

- Las curvas son irreversibles, indicando transformaciones químicas/mineralógicas durante el calentamiento. En todos los casos, las curvas de enfriamiento muestran un comportamiento aproximadamente lineal, con caídas continuas hasta $\sim 500^\circ\text{C}$. Las curvas de enfriamiento caen ligera y sistemáticamente por encima de las de calentamiento, por tanto las nuevas fases creadas durante el calentamiento tienen imanaciones de saturación algo superiores a las fases originales de la lámina de impacto.
- El segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento (5.1.2.12 D) es reversible, lo que indica que las nuevas fases magnéticas que se crean durante el primer calentamiento son estables frente a calentamientos sucesivos.

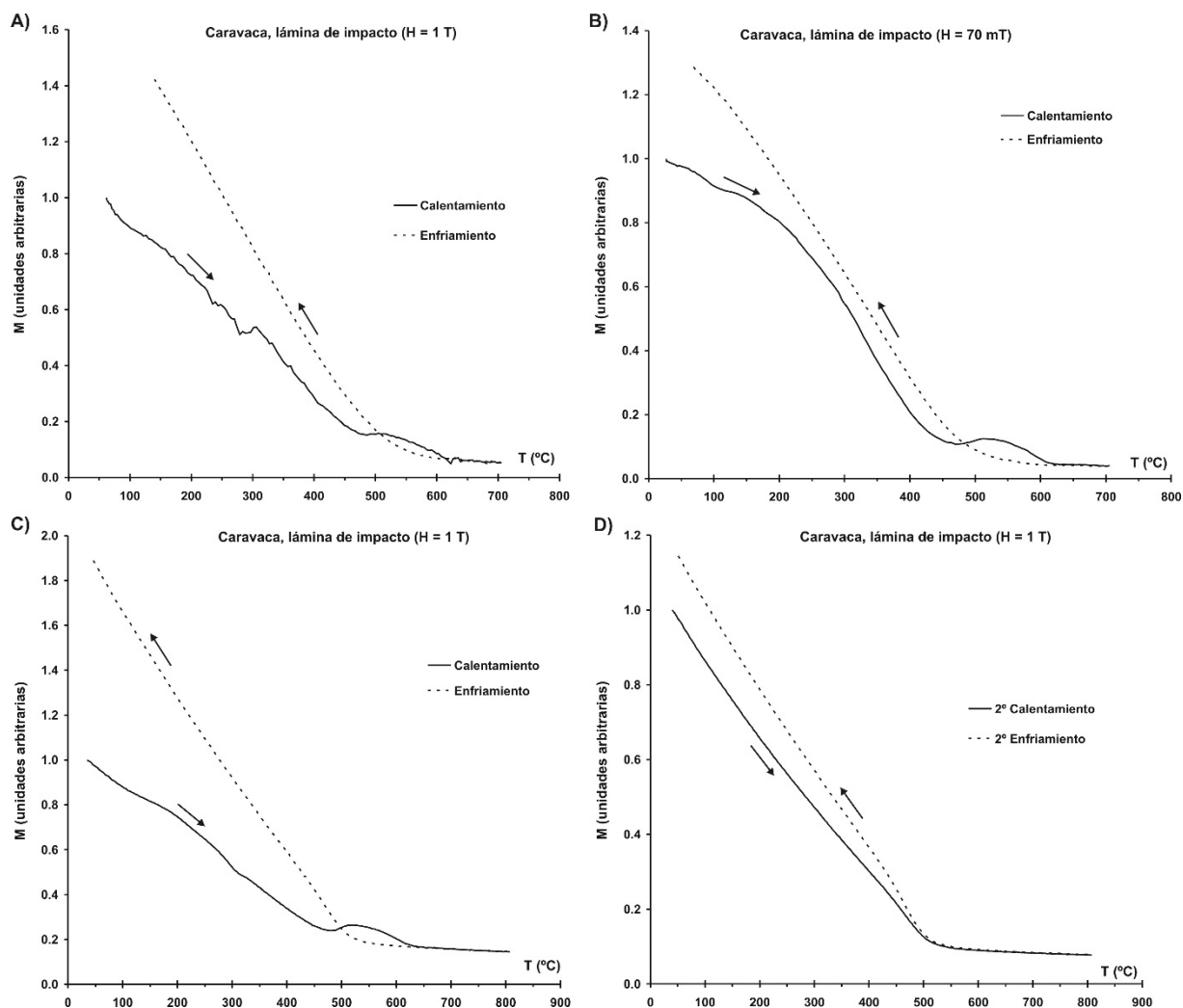


Figura 5.1.2.12. Curvas termomagnéticas de tres muestras totales de la lámina de impacto de Caravaca. A) Balanza de Curie de Zürich, $H = 1\text{ T}$. B) Balanza de traslación de Madrid, $H = 70\text{ mT}$. C) Balanza de traslación de Madrid, $H = 1\text{ T}$. D) Segundo calentamiento y enfriamiento de la muestra en C), $H = 1\text{ T}$.

Estos experimentos indican que en la lámina de impacto de Caravaca hay algo de goethita, aunque en menor proporción que en Agost. Esta goethita es responsable de las caídas por debajo de 100°C , y probablemente también de las débiles caídas parciales que se aprecian en torno a $250\text{--}300^\circ\text{C}$, rango en el que la goethita experimenta su deshidratación y transformación en hematites. No obstante, en ninguno de los experimentos termomagnéticos aparecen señales claras de hematites, ni tan siquiera de la creada a partir de la goethita. Esto, junto con el hecho de que las caídas debidas a la goethita son mucho menores en Caravaca que en Agost (donde sí se encontraba evidencia de hematites), indica que la proporción de goethita

en Caravaca es baja, y la cantidad de hematites generada durante su transformación es igualmente baja, no suficiente como para apreciarse frente a la señal del resto de minerales de la muestra. Una cantidad baja de goethita es además compatible con los resultados de la IRM, que indicaban una proporción apreciable, aunque bastante pequeña, de minerales de alta coercitividad en la lámina de impacto de Caravaca.

Además de la goethita, la fase o fases magnéticas más importantes tienen baja coercitividad y un rango de temperaturas de Curie o de transformación con un límite superior de 450-470° C. Puesto que las curvas son irreversibles, es imposible discernir si se trata de temperaturas de Curie o de transformación. Lo que está claro es que esta fase es destruida o transformada durante el calentamiento a alta temperatura. La “joroba” en la imanación que se observa a partir de 470° C informa de la creación de una nueva fase magnética al calentar las muestras por encima de esa temperatura. La generación de esta fase progresa hasta los 510-515° C, donde la joroba alcanza su máximo, y a partir de ahí la imanación de esta fase decrece hasta desaparecer su carácter ferromagnético por encima de 600-630° C. Esta nueva fase generada térmicamente también queda destruida al calentar la muestra hasta 700° C, puesto que ninguna de las curvas de enfriamiento presenta temperaturas de Curie superiores a 500° C. Los minerales precursores de esta nueva fase pueden ser, o bien la propia fase con temperaturas máximas de Curie/transformación de 450-470° C, o bien alguna de las fases paramagnéticas presentes en la muestra, por ejemplo las arcillas o quizá pirita.

Extractos magnéticos y concreciones de Fe-O

Como en el caso de Agost, también en Caravaca se prepararon varios extractos a partir de la muestra total de la lámina de impacto. En primer lugar se separaron mecánicamente (con ayuda de una lente binocular, pinzas entomológicas de precisión y pincel) una cierta cantidad de partículas irregulares de tonos rojizos, formadas por una masa indiferenciada de óxidos de hierro sin identificar, de tamaño submilimétrico, que se hayan dispersas en la lámina de impacto (denominadas “concreciones de Fe-O”). Como se recoge en la descripción de la sección de Caravaca, estas concreciones de Fe-O son, con toda probabilidad, agregados framboidales de pirita pseudomorfizados posteriormente por óxidos de hierro (Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). Además, se obtuvo un extracto magnético mediante el procedimiento manual descrito anteriormente (“extracto magnético manual”). No se intentó usar el método peristáltico de separación magnética, por haber demostrado muy baja eficiencia en el caso de Agost. Estos dos extractos fueron sometidos a una batería de experimentos cuyos resultados se detallarán a continuación. La Tabla 5.1.2.1 recoge los valores de los cuatro parámetros magnéticos principales, tanto para los extractos como para la muestra total de la lámina de impacto. Las propiedades magnéticas (histéresis y remanencia) del extracto magnético manual se midieron una segunda vez después de haberlo calentado hasta 800° C durante el experimento termomagnético, con el objeto de obtener más información sobre las transformaciones químicas/mineralógicas experimentadas durante dicho calentamiento; la última entrada de la tabla corresponde a esta repetición de medidas en el extracto magnético calentado.

Observamos que los mayores valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} se alcanzan en el extracto magnético (no calentado). La muestra total tiene valores algo inferiores de susceptibilidad y su IRM_{500mT} es un orden de magnitud más baja. Las concreciones de Fe-O tienen valores muy inferiores tanto de susceptibilidad como de IRM_{500mT} respecto a la muestra total y al extracto magnético. Además, los valores de H_{cr} de la muestra total y del extracto magnético son bajos e indistinguibles entre sí (teniendo en cuenta las barras de error), mientras que las concreciones de Fe-O tienen coercitividades superiores. Los valores de S_{100mT} de la muestra total y el extracto magnético son muy próximos a la unidad, indicando, al igual que la coercitividad de la remanencia, que en ambos casos la señal está dominada por minerales de baja coercitividad. Por el contrario, las concreciones de Fe-O parecen tener un valor de S_{100mT} sensiblemente

inferior (aunque las barras de error son grandes) lo que, junto con la H_{cr} más alta, indica una mayor contribución de minerales de alta coercitividad. Todo esto nos indica que la señal de la muestra total parece estar claramente dominada por la contribución de una fase de baja coercitividad que ha sido separada con éxito mediante la extracción magnética, y que por tanto forma el grueso del material del extracto magnético. Las concreciones de Fe-O, por el contrario, tienen una contribución relativamente menor a la señal de la muestra total, y son descartadas durante la extracción magnética. Hay que hacer notar que el procedimiento de extracción magnética manual empleado con éxito en Caravaca fue exactamente el mismo que el empleado en Agost, donde no fue capaz de realizar una concentración tan efectiva de la fase característica de baja coercitividad. Esto se debe, con toda probabilidad, a que en Caravaca dicha fase característica es más abundante que en Agost y a que en Caravaca la abundancia de las concreciones de Fe-O, cuya señal compite con la de la fase característica de baja coercitividad, es mucho menor que la abundancia de las microesférulas de Fe-O en Agost.

Tabla 5.1.2.1. Parámetros magnéticos Caravaca: lámina de impacto y extractos.

Muestra	χ (m^3kg^{-1})	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$
Lámina de impacto: muestra total	$7.27 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-9}$	$3.28 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	14.3 ± 1.5	0.99 ± 0.01
Concreciones Fe-O	$2.70 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	19 ± 5	0.75 ± 0.34
Extracto magnético manual	$1.14 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-8}$	$4.727 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	13.6 ± 1.5	0.993 ± 0.002
Extracto magnético manual calentado 800° C	$2.29 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-7} *$	$1.190 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	24.9 ± 1.7	0.76 ± 0.02

(*) Calculada a partir de la parte inicial del ciclo de histéresis, no se pudo medir directamente debido a que la masa de la muestra era demasiado pequeña para la sensibilidad del Kappabridge.

La Figura 5.1.2.13 recoge las curvas de IRM de los extractos, representados junto a la curva de la muestra total de la lámina de impacto. En 5.1.2.13 B se han representado las mismas curvas en escala logarítmica, para apreciar mejor las diferencias a campos bajos. Como ya nos indican los parámetros magnéticos calculados a partir de estas curvas, la muestra total y el extracto magnético (curvas negra y roja, respectivamente) tienen un comportamiento prácticamente idéntico (exceptuando la intensidad, nótese que las curvas están normalizadas), con un dominio clarísimo de una fase de baja coercitividad. La IRM de las concreciones de Fe-O está afectada por un importante ruido instrumental, debido a su baja intensidad, pero puede verse que presenta una contribución cuyo espectro de coercitividades abarca campos bajos pero claramente superiores a la muestra total y el extracto magnético. Además, las concreciones de Fe-O tienen una contribución de fases de alta coercitividad indicada por la no saturación de la IRM en 0.5 T; para apreciar esto con claridad, dado que el elevado ruido instrumental enmascara este comportamiento, en la 5.1.2.13 A se ha incluido un ajuste lineal de la IRM de las concreciones de Fe-O en el tramo 200-500 mT, donde ya se puede observar la tendencia ascendente que indica la no saturación de la muestra.

Vemos también que el comportamiento del extracto magnético calentado es distinto del original, dados los cambios mineralógicos/químicos experimentados por el material durante su calentamiento. Lo principal es que ha aparecido una contribución nueva e importante de alta coercitividad, que hace que el espectro de coercitividades, y la H_{cr} , se desplace hacia campos más altos. En 5.1.2.13 C se ha representado el ciclo de remanencia completo para el extracto magnético calentado, y en 5.1.2.13 D la parte de este ciclo correspondiente a la relajación de la IRM (parte en que H desciende desde 0.5 T hasta 0 T). Estos puntos se discutirán algo más adelante, junto con los resultados de los experimentos termomagnéticos.

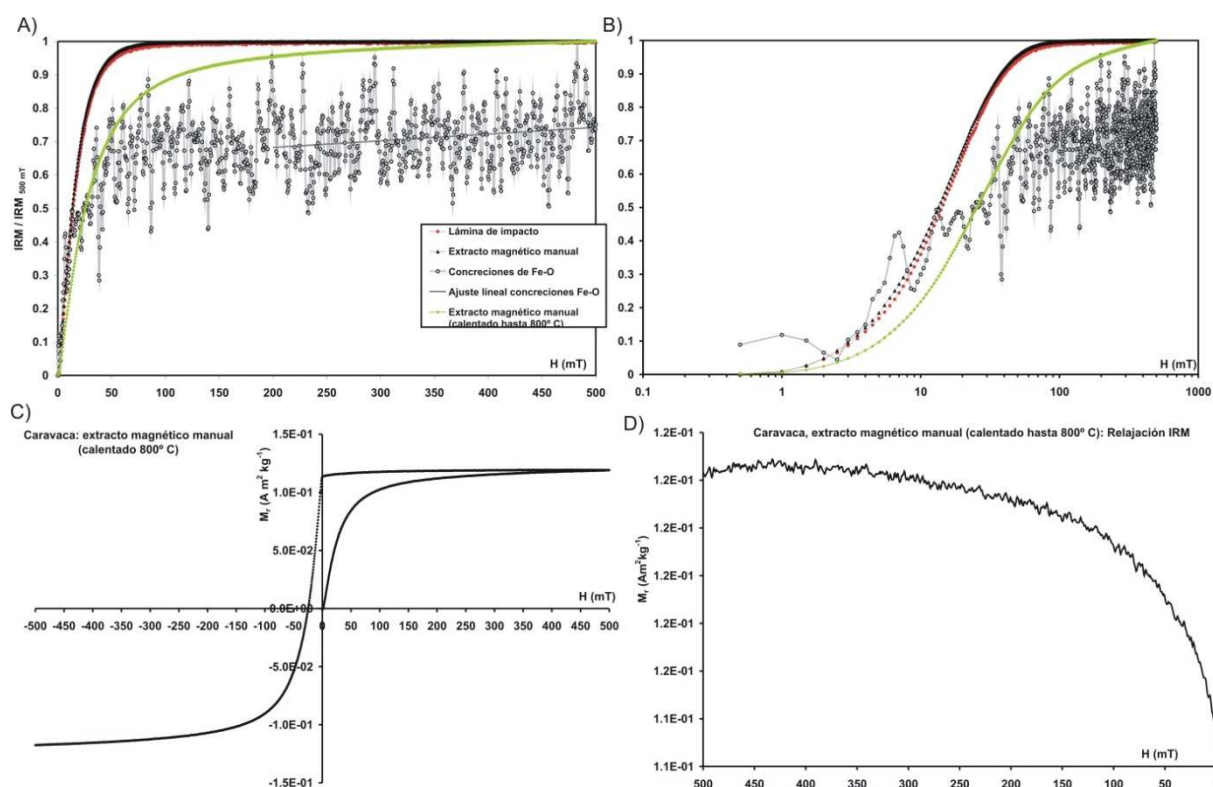


Figura 5.1.2.13. A) Curvas de IRM (desimación DC) normalizadas, escala lineal. B) Curvas de IRM normalizadas, escala logarítmica. C) Ciclo de IRM para el extracto magnético manual calentado hasta 800° C. D) Zoom sobre la parte de relajación del ciclo de IRM de extracto magnético calentado (500 mT > H > 0 mT, ~6 minutos).

En la la Tabla 5.1.2.2 y la Figura 5.1.2.14 se recogen los resultados del cálculo de los espectros de coercitividad y la modelización de componentes para la muestra total de la lámina de impacto de Caravaca y para el extracto magnético. Para estas muestras basta con una sola componente para modelar satisfactoriamente su distribución de coercitividades, aun cuando sabemos que coexiste una pequeña fracción de alta coercitividad (goethita). El resultado es especialmente bueno para el extracto magnético. Todo indica que la mejor estimación que podemos hacer del comportamiento magnético de la fase de baja coercitividad dominante en la lámina de impacto ha de basarse en el extracto magnético.

Tabla 5.1.2.2. Parámetros de los espectros de coercitividades de muestras de la lámina de impacto de Caravaca.

Muestra	H _{cr} (mT)	H _{pico} (mT) ^a	H _{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S ^c	K ^c
Caravaca, lámina impacto (Coercivity Spectrometer)	14 ± 2	8	3	10	15	1.31	2.09
Caravaca, lámina impacto (Pulsos, hasta 2.15 T)	-	15	23	31	13	0.05	-0.16
Caravaca, ex. mag. (Coercivity Spectrometer)	14 ± 2	3	3	13	8	-0.63	0.34

(a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro obtenido por diferenciación directa de la curva de IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA: MAF = *median acquisition field*; DP = *dispersion parameter*; s = *skewness* (sesgo → asimetría); k = *kurtosis* (curtosis → curvatura).

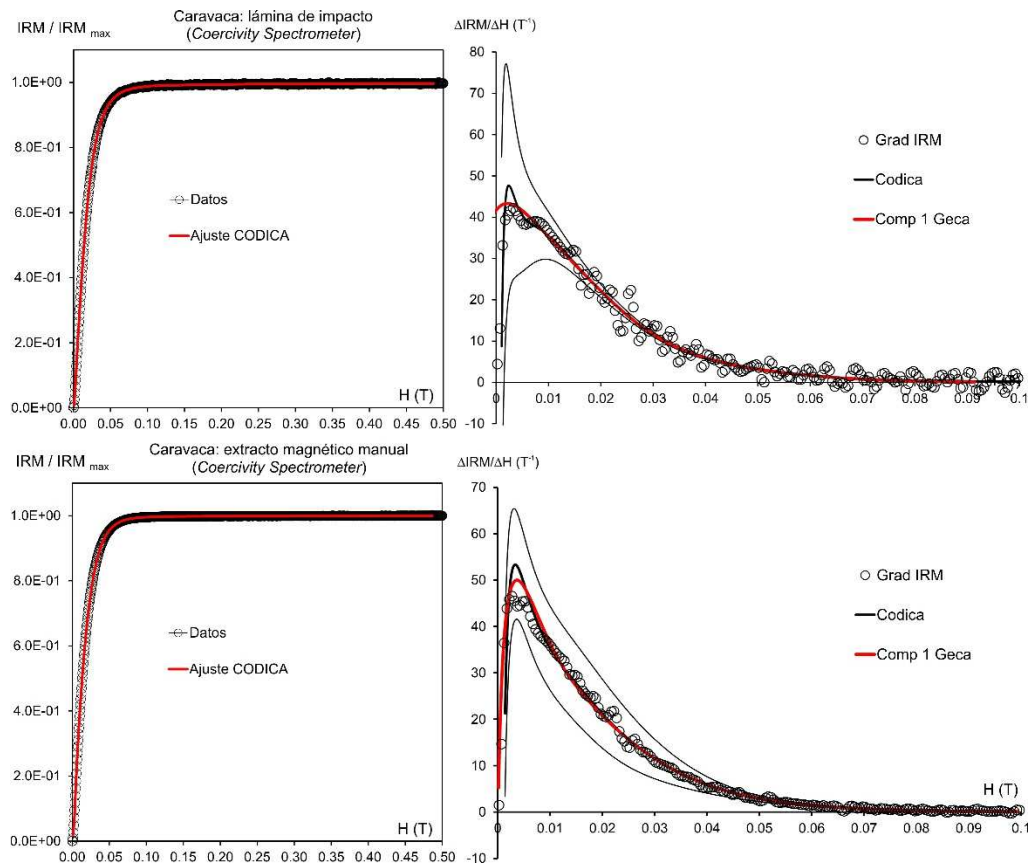


Figura 5.1.2.14. Espectros de coercividades y modelización de componentes para muestras de Caravaca.

El diagrama de Day (Figura 5.1.2.15) muestra de nuevo el comportamiento indistinguible de la muestra total de la lámina de impacto y del extracto magnético, tendiendo ambos hacia el extremo multidominio de las curvas de mezcla de Dunlop (2002). Se observa también que la muestra de concreciones de Fe-O está desplazada hacia la derecha, debido a la contribución mayor de fases de alta coercitividad, que incrementa el cociente H_{cr}/H_c . Y, significativamente, el comportamiento del extracto magnético calentado es idéntico al de las concreciones de Fe-O, debido también a las contribuciones de alta coercitividad.

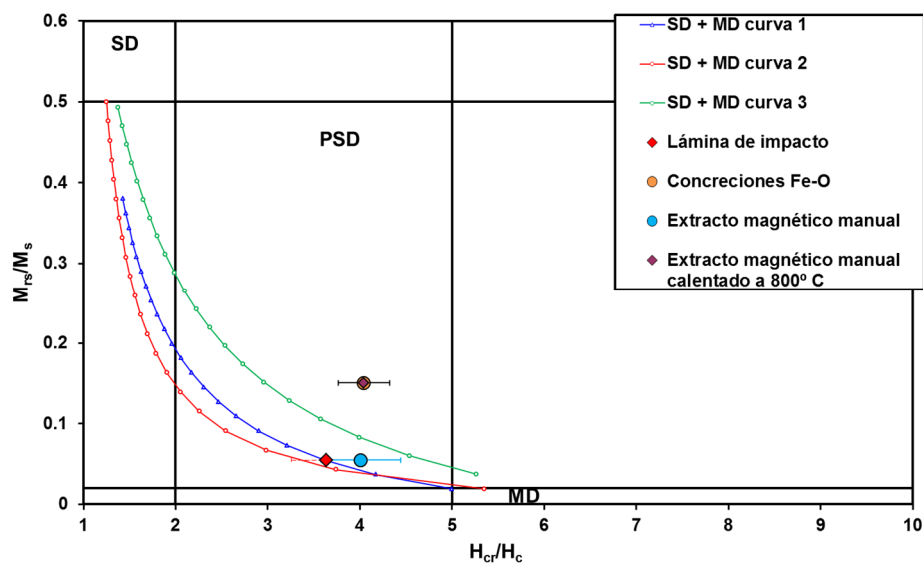


Figura 5.1.2.15. Diagrama de Day para los extractos de la lámina de impacto de Caravaca (límites y curvas 1, 2 y 3 de Dunlop, 2002).

La Figura 5.1.2.16 presenta los resultados de los experimentos termomagnéticos efectuados sobre las concreciones de Fe-O y el extracto magnético manual. La curva para las concreciones de Fe-O no nos permite obtener mucha información sobre las fases ferromagnéticas originales de la muestra, dado que la señal está completamente dominada por la aparición de una nueva fase ferromagnética. Su creación comienza al calentar la muestra por encima de los 400° C y progresa hasta que la imanación alcanza un máximo en 515-520° C. A partir de ahí la imanación de la nueva fase disminuye hasta que en ~600° C desaparece el comportamiento ferromagnético. Este pico o joroba es típico de la transformación de la pirita en magnetita, como puede verse en los resultados del Apéndice A.2, apartado A.2.6., aunque también es compatible con la siderita (apartado A.2.9). La curva de enfriamiento presenta caídas progresivas hasta los 480-500° C. Una segunda curva de calentamiento/enfriamiento obtenida para esta misma muestra después del primer experimento (5.1.2.14 5 B) indica que la nueva fase es estable, pues el ciclo es reversible, y confirma una temperatura máxima de Curie de 480-500° C. Además, su imanación es muy superior a la de las fases de la muestra original, cuya imanación de saturación e IRM eran muy bajas. Todo esto indica que las concreciones de Fe-O contienen pirita en su interior que, al ser calentada, se transforma en una fase ferromagnética de alta imanación (magnetita). Las bajas temperaturas de Curie observadas para esta magnetita en el segundo ciclo termomagnético podrían deberse a la presencia de impurezas o sustitución catiónica.

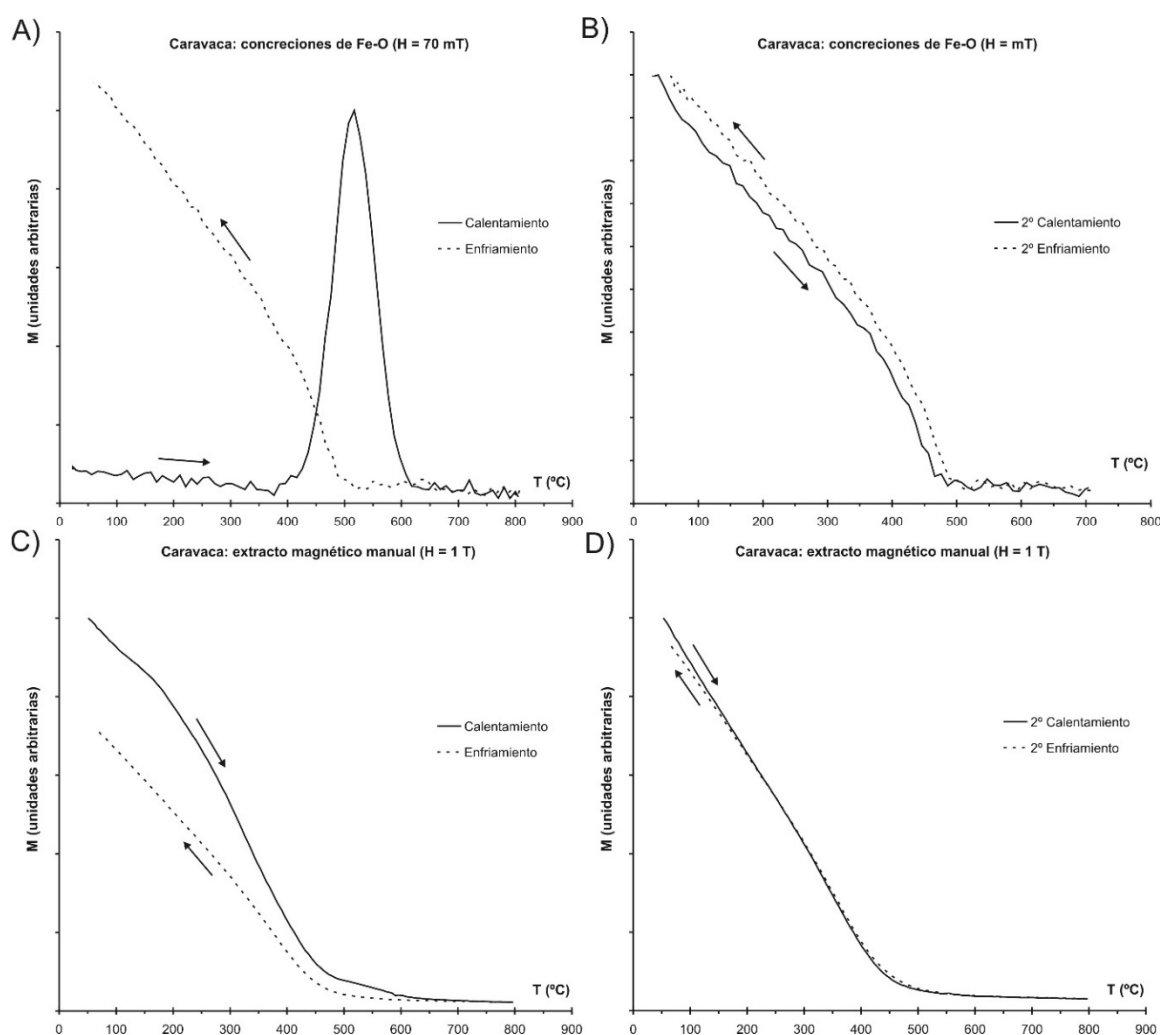


Figura 5.1.2.16. A) Curva termomagnética para las concreciones de Fe-O de Caravaca, con $H=70$ mT. B) Segundo calentamiento y enfriamiento de la muestra de concreciones de Fe-O de la curva A). C) Curva termomagnética para el extracto magnético manual de Caravaca, con $H=1$ T. D) Segundo calentamiento y enfriamiento para el extracto magnético de la curva C).

El comportamiento termomagnético del extracto magnético manual es muy distinto (5.1.2.16 C). El primer ciclo termomagnético es ligeramente irreversible, indicando leves cambios mineralógicos/químicos. La curva de calentamiento muestra un decrecimiento paulatino de la imanación hasta los 450-500° C y una caída menor en 590-600° C. También es posible intuir una pequeña inflexión en torno a 100-110° C. Aunque el ciclo es irreversible y por tanto no es posible discriminar entre temperaturas de Curie y de transformación, podemos hacer un cálculo de temperaturas de Curie sobre la curva de calentamiento, asumiendo que las inflexiones y caídas en la imanación se deben a las temperaturas de Curie de las fases presentes en la muestra. Si utilizamos el método de la segunda derivada para estimar estas temperaturas de Curie [que corresponderían a los máximos relativos de la segunda derivada de la curva $M(T)$], obtenemos los resultados de la Figura 5.1.2.17. La temperatura de la primera inflexión (109° C) es compatible con la presencia de una pequeña cantidad de goethita. Las otras dos temperaturas (461 y 594° C) son compatibles con fases de tipo magnetita/maghemita con sustitución catiónica. La curva de enfriamiento muestra una caída paulatina de la imanación hasta 400-450° C. El segundo ciclo termomagnético (5.1.2.16 D) es completamente reversible, indicando que la fase superviviente es estable. Un análisis de segunda derivada (Figura 5.1.2.17 C y D) proporciona una temperatura de 430° C como temperatura máxima de Curie de estas fases, que no es diagnóstica de ningún mineral en concreto pero sí permite descartar algunos (como sulfuros de hierro, que por otra parte no serían estables frente a calentamiento en atmósfera normal) y que es compatible, en principio, con magnetitas, maghemitas y hematites con sustitución catiónica.

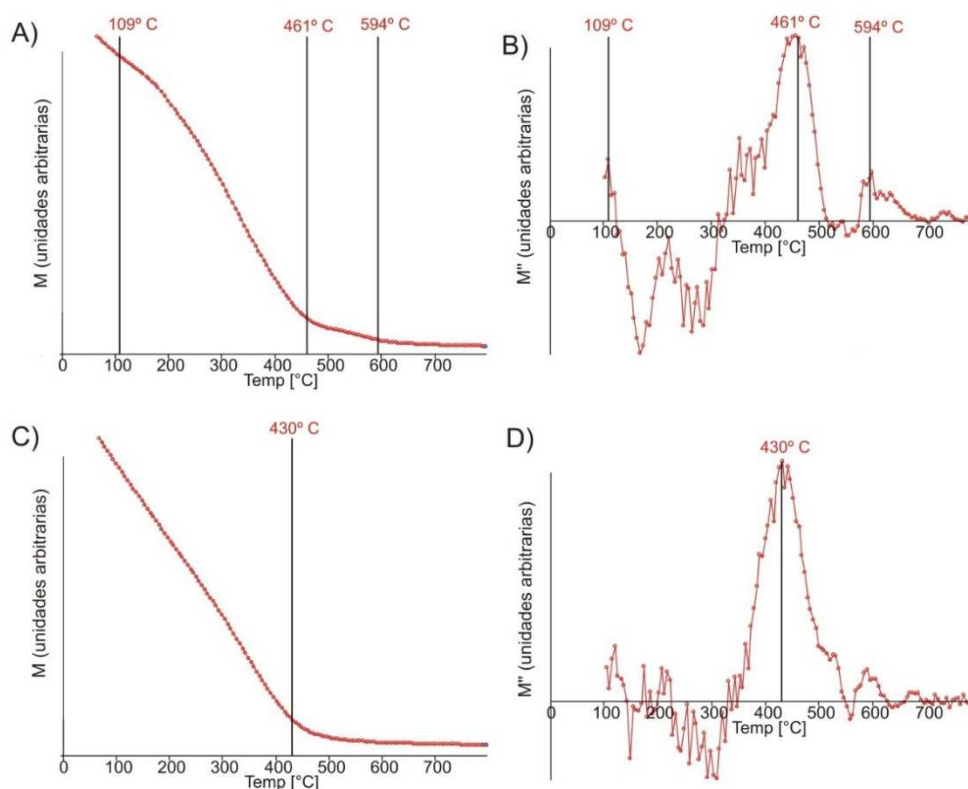


Figura 5.1.2.17. Cálculo de temperaturas de Curie mediante el método de la segunda derivada en las curvas de calentamiento del extracto magnético de Caravaca. Antes del cálculo, se efectuó una media móvil de 5 puntos sobre los datos para suavizar la curva. A) Curva de calentamiento, extracto magnético original. B) 2ª derivada de A). C) 2ª curva de calentamiento. D) 2ª derivada de C).

El ciclo de IRM para el extracto magnético calentado (Figura 5.1.2.13) indica que las fases presentes tras el calentamiento poseen coercitividades sensiblemente mayores que el extracto magnético original, no llegando a alcanzar la saturación bajo el campo máximo aplicado de 0.5 T. Además, la IRM de estas nuevas fases experimenta una relajación apreciable durante la parte del ciclo de IRM en que H disminuye de 0.5 a 0

T (5.1.2.13 D). Esta relajación, aunque comienza pronto (en torno a 400 mT, es decir ~ 1 minuto después de empezar a disminuir el campo externo), se hace mucho más fuerte cuando el campo disminuye por debajo de los 100 mT (es decir, transcurridos unos ~ 4 minutos desde que H empieza a disminuir). La relajación total es de aproximadamente el 4.2 % de la IRM_{500mT} . Esto sugiere que una fracción de las fases creadas durante el calentamiento del extracto magnético es superparamagnética en estas escalas temporales, y por tanto de tamaño de grano fino. Un candidato importante serían hematites de grano fino con sustitución catiónica, que tendrían coercitividades medias-altas, cuya IRM presentaría relajación y sus temperaturas de Curie habrían sido rebajadas en proporción al grado de sustitución catiónica y podrían caer perfectamente por debajo de 430° C. Además, este candidato tiene la virtud de que su creación a partir de magnetitas/maghemitas sustituidas mediante calentamiento en atmósfera oxidante es factible. Por tanto, parece que los experimentos termomagnéticos del extracto magnético son compatibles con las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni y elevados estados de oxidación que sabemos positivamente que están presentes en la lámina de impacto de Caravaca (Bohor et al., 1986; Robin et al., 1991).

Experimentos a baja temperatura

Se realizaron medidas a baja temperatura para una muestra total de la lámina de impacto de Caravaca. En la Figura 5.1.2.18 se recoge el comportamiento de una imanación remanente impartida a la muestra a 5 K, a medida que se incrementaba la temperatura hasta temperatura ambiente en ausencia de campo externo (ZFH, *zero field heating*). Se aprecia que, aparte de la caída exponencial usual a temperaturas bajas, el resto de la curva presenta una disminución paulatina aproximadamente lineal, sin ninguna transición brusca apreciable. Por tanto, y al igual que en el caso de Agost, la lámina de impacto de Caravaca tampoco muestra evidencias de la transición de Verwey propia de la magnetita.

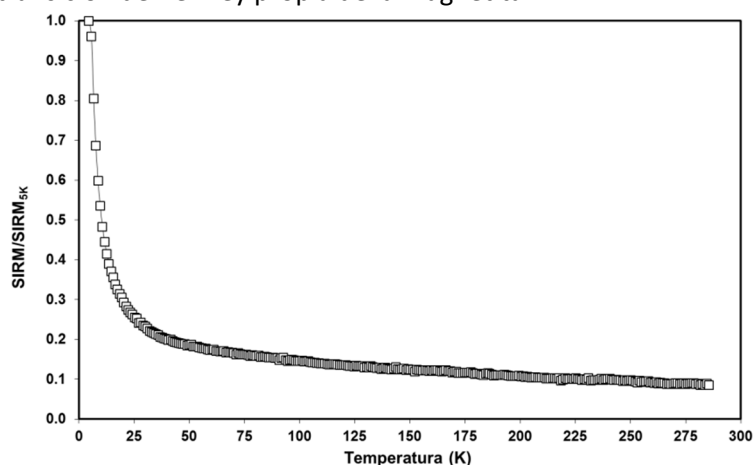


Figura 5.1.2.18. Curva normalizada de calentamiento en campo magnético nulo de una SIRM adquirida a 5 K para la muestra total de la lámina de impacto de Caravaca.

En la Figura 5.1.2.19 se recoge un semi-ciclo de histéresis (curva de imanación $0 < H < H_{\max}$ y parte de desimanación $H_{\max} > H > 0$), medido a una temperatura constante de 5 K y alcanzando valores máximos de campo $H_{\max} = 9$ T. En 5.1.2.19 A, donde se presenta todo el semiciclo, se observa que, aunque las fases dominantes son de baja coercitividad, el cierre del ciclo (la saturación de las fases ferromagnéticas) no se alcanza hasta los 5.5-6 T, lo que indica que también existe una contribución significativa de alta coercitividad. Estos campos de saturación elevados apuntan a la goethita.

En 5.1.2.19 B se ha hecho un zoom sobre la parte del ciclo obtenida a campos bajos (entre 0 y 3 T), para apreciar mejor el comportamiento de la fase de baja coercitividad. Se aprecian indicios de estrechamiento del ciclo a campos bajos (morfología con “cintura de avispa”), indicando la coexistencia de

dos fases ferromagnéticas con muy distintos rangos de coercitividades. Esto es compatible con todos los resultados anteriores, que indican el predominio de una fase ferromagnética de baja coercitividad con una contribución, baja pero apreciable, de una fase de alta coercitividad identificada como goethita.

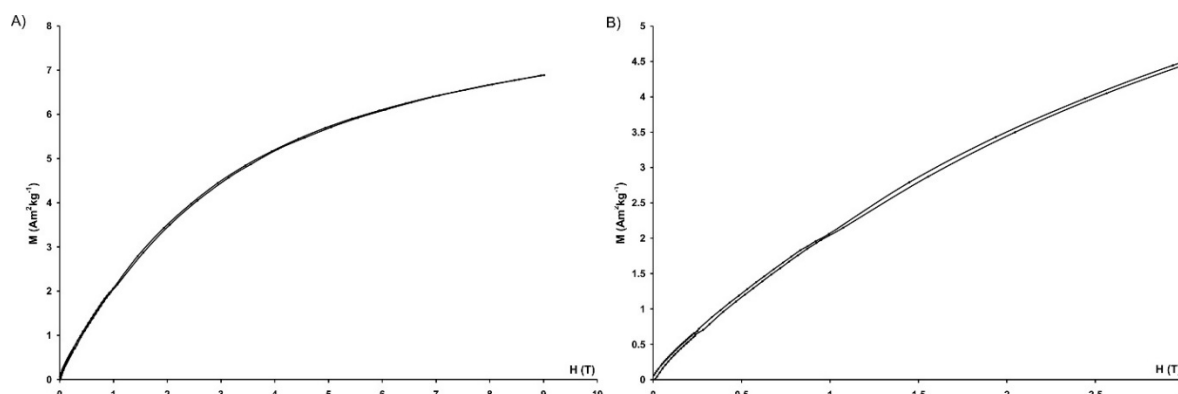


Figura 5.1.2.19. Semi-ciclos de histéresis medidos a 5 K. A) Lámina de impacto de Caravaca, hasta 9 T. B) Lámina de impacto, zoom sobre campos bajos.

Interpretación de los resultados y discusión

La lámina de impacto de Caravaca se encuentra muy enriquecida en material ferromagnético de baja coercitividad. Esta fase característica se halla dispersa en la muestra total y no es la fase dominante en las concreciones de Fe-O. Las características magnéticas de esta fase, aunque por si solas no permiten una identificación concluyente, son compatibles con las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni y elevados estados de oxidación cuya presencia en Caravaca está confirmada por estudios anteriores (Robin et al., 1991). Hay que reseñar que dichos estudios emplearon técnicas de separación magnética para obtener un concentrado de estas espinelas, con vistas a su detallado estudio geoquímico y mediante microscopía electrónica. El extracto magnético manual obtenido en el presente trabajo a partir de la lámina de impacto consigue concentrar esta fase característica, y sus curvas termomagnéticas son de nuevo compatibles con las espinelas o magnesioferritas mencionadas. El estado magnético de esta fase es predominantemente multidominio. En Caravaca, esta fase característica no se encuentra exclusivamente en la lámina de impacto, sino que aparecen signos claros de ella en la muestra inmediatamente superior (+0.55 cm, arcillas del límite K-T). Este hecho es compatible con la distribución estratigráfica detallada de las espinelas encontrada por Robin et al. (1991) y con los resultados de Rodríguez-Tovar y Uchman (2006) y Sosa-Montes de Oca et al. (2015) sobre icnofósiles, que indican que la bioturbación ha debido producir una cierta redistribución del material de la lámina de impacto en los centímetros de material contiguos. Además de esta fase característica de baja coercitividad, en la lámina de impacto de Caravaca aparecen indicios de presencia de goethita, aunque en proporciones mucho menores que en Agost. En las concreciones de Fe-O se detecta la presencia de pirita, que según autores previos habría precipitado durante una fase inicial de la diagénesis temprana en condiciones reductoras, probablemente causadas por el brusco incremento en el aporte de materia orgánica debido a la mortandad masiva tras el impacto meteorítico de Chicxulub (Izett, 1987; Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997). Según estos mismos autores, tanto la goethita y otros posibles oxi-hidróxidos de hierro de las concreciones como los recubrimientos de Fe-O de las microesférulas de feldespato potásico tienen un probable origen diagenético a partir de los framboides y recubrimientos de pirita. Otros autores (Wdowiak et al., 2001) han propuesto un origen de impacto para la goethita detectada en Caravaca y otras secciones. Esto se discutirá en el Capítulo 6. No hay signos en nuestros datos de la presencia de hematites, y la ausencia de transición de Verwey descarta la presencia de magnetita pura.

El resto de muestras de la sección, tanto de las margas cretácicas como de las arcillas y las margas terciarias, presentan contenidos ferromagnéticos mucho menores, y sus propiedades magnéticas indican mezclas de distintas proporciones de materiales ferromagnéticos de baja y de alta coercitividad (ferrimagnéticos *versus* antiferromagnéticos). Es claramente superior la importancia de las fases ferrimagnéticas ya que la contribución de las fases de alta coercitividad puede llegar a explicar sólo un 10-20% de la IRM total en el mejor de los casos. La fracción de baja coercitividad presenta en todos los casos espectros de coercitividad desplazados hacia campos mayores que los típicos del material característico de la lámina de impacto. La información termomagnética útil se limita a la desimanación térmica de la IRM de tres muestras de las tres litologías principales. Todas presentan un amplio rango de temperaturas de desbloqueo de las fases de baja coercitividad por debajo de 575-600° C, compatible con la presencia de titanomagnetitas y/o titanomaghemitas. La información sobre las fases de alta coercitividad indica la presencia de goethita y hematites en las muestras de las tres litologías.

En relación a las tendencias paleoambientales observadas tras eliminar la señal anómala de la lámina de impacto y la muestra inmediatamente superior, se observa una clara correlación negativa entre los valores de susceptibilidad magnética y el contenido en carbonatos, lo que indica que la susceptibilidad está dominada por la fracción paramagnética y ferromagnética de origen detrítico (terígenos procedentes de la erosión continental). Puesto que no existe una correlación estrecha entre la susceptibilidad y la IRM_{500mT} , se deduce que aquella se encuentra controlada principalmente por la fracción paramagnética terrígena (principalmente arcillas). Esto parece confirmarse al representar en un gráfico bilogarítmico la susceptibilidad y la IRM_{500mT} (Figura 5.1.2.20): todas las muestras aparecen a la izquierda de la línea recta representada, que correspondería a muestras con concentraciones crecientes de una magnetita típica de $\sim 5 \mu m$ ($\chi/SIRM = 10000 \text{ Am}^{-1}$) (Thompson y Oldfield, 1986). Por tanto, las muestras están en la región donde la susceptibilidad tiende a estar controlada por la fracción paramagnética. Igual que sucedía en Agost, la Figura 5.1.2.20 nos indica una separación entre las muestras de margas del Maastrichtiense terminal y las muestras del Daniense basal, encontrándose éstas más cerca de la diagonal representada, lo que indica una mayor importancia relativa de la fracción ferromagnética frente a la paramagnética en el Daniense.

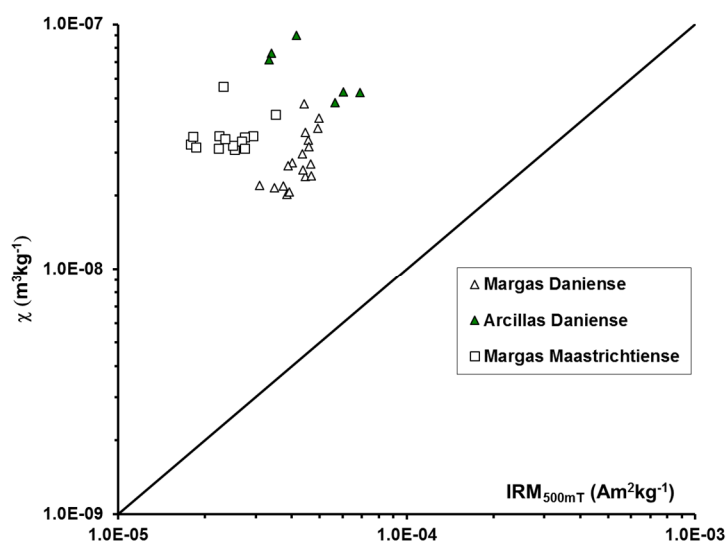


Figura 5.1.2.20. Gráfico bilogarítmico de la susceptibilidad frente a la IRM_{500mT} para la sección de Caravaca. La diagonal representa el comportamiento teórico de una colección de muestras con cantidades crecientes de magnetita típica de $\sim 5 \mu m$ ($\chi/SIRM = 10000 \text{ Am}^{-1}$) (Thompson y Oldfield, 1986).

Después del límite K-T la susceptibilidad aumenta en correlación con la fracción no carbonatada. Dicho aumento de susceptibilidad, con algunas fluctuaciones, abarca tanto la arcilla del límite K-T como los

primeros centímetros de las margas danienses. No parecen alcanzarse valores de fondo hasta ~50-55 cm después del límite K-T, y los nuevos valores de fondo del Daniense basal son ligeramente inferiores a los del Maastrichtiense terminal. Arinobu et al. (1999) dedujeron una tasa media de sedimentación compacta de 1.7 cm/ka para las margas del Daniense basal; además, suponiendo un aporte constante de terrígenos y dada la diferencia de contenido en carbonatos en la arcilla del límite K-T y en las primeras margas Danienses, estimaron en 0.8 cm/ka la tasa de sedimentación para la arcilla. Según esto, los datos de susceptibilidad nos indican que el límite K-T se asocia a una reducción drástica del contenido en carbonatos, y una recuperación posterior paulatina durante los primeros ~40 ka del Daniense. Después de este periodo se alcanzó una producción de carbonatos superior a la típica del Maastrichtiense final.

Otra tendencia presente en los datos indica una disminución general del tamaño de grano de la fracción ferrimagnética de las margas del Daniense basal respecto a los tamaños típicos en las margas del Maastrichtiense terminal y en las arcillas del límite K-T, que son similares entre sí. Esto se deduce del diagrama de Day, que indica un desplazamiento de las muestras de margas danienses hacia la región monodominio del diagrama. A diferencia de lo que ocurría en Agost, en Caravaca no se distingue una tendencia estratigráfica clara dentro de las propias margas danienses, más allá de su diferencia general con las margas maastrichtienses y con las arcillas del límite, aunque los grandes errores asociados a los parámetros de histéresis imponen cierta incertidumbre en este punto.

En las margas danienses se observa un aumento sustancial en la IRM_{500mT} respecto a las margas maastrichtienses, aumento que es mayor en los valores corregidos por carbonatos pero que también es apreciable en los no corregidos. Este aumento, que no es paulatino, se corresponde con una disminución progresiva de la coercitividad de la remanencia. Las margas danienses están asociadas, por tanto, a un incremento de la proporción de minerales ferromagnéticos de baja coercitividad. Además, en los materiales cretácicos y en las arcillas danienses se observan fluctuaciones en la IRM que aparentemente se correlacionan negativamente con la coercitividad de la remanencia, aunque hay que tomar esto con cautela dados los errores asociados a las medidas, que son comparables a las diferencias entre unas medidas y otras. De ser correcta esta correlación estaríamos en una situación contraria a la que se observaba en el Daniense de Agost, donde las fluctuaciones de IRM se correlacionaban positivamente con las de H_{cr} y con la proporción de caolinita. Los datos de Martínez-Ruiz (1994) sobre abundancia de caolinita en Caravaca son escasos, abarcando solamente los últimos 15 cm del Maastrichtiense y los primeros 20 cm del Daniense. Además, como ya hemos visto al efectuar la corrección por carbonatos, los muestreos de dicha autora y del presente trabajo se realizaron en puntos diferentes de la sección y puede haber algunos problemas de correlación entre ellos. No obstante, al representar los datos de caolinita frente a los valores de la IRM (Figura 5.1.2.21), no se detecta ninguna relación clara entre ambos parámetros. Hay que notar, además, que los valores de IRM de Caravaca son sustancialmente inferiores a los medidos en Agost, tanto en las margas maastrichtienses como en las danienses. Esto indica que el contenido en minerales ferromagnéticos de Caravaca es en general muy inferior al encontrado en Agost.

Parece entonces que, mientras que en Agost la fracción ferromagnética está dominada por los materiales terrígenos y las fluctuaciones en su abundancia se deben principalmente a variaciones en este aporte continental, rico en fases de alta coercitividad como la goethita y la hematites y correlacionado con la abundancia de caolinita, en Caravaca tenemos una situación distinta. Los valores bajos de IRM indican un aporte de ferromagnéticos terrígenos mucho menor que en Agost., es decir la influencia continental parece sustancialmente menor en Caravaca. Además, la correlación $IRM-H_{cr}$ en los materiales cretácicos de Caravaca parece de signo negativo, y observamos una disminución paulatina de H_{cr} en las margas danienses. Todo esto podría indicar que la fracción ferromagnética de Caravaca, en lugar de estar controlada por materiales

terrígenos de alta coercitividad, está esencialmente controlada por minerales de origen autigénico de baja coercitividad, y que la escasa contribución continental de alta coercitividad tiene una importancia relativamente menor. Es muy posible, además, que estos minerales autigénicos consistan en fases de tipo magnetita bioprecipitada. Si esto fuese así, las condiciones cambiantes en las capas superiores del sedimento marino, que estarán estrechamente relacionadas con variables oceanográficas y en último término paleoambientales y paleoclimáticas, serían responsables de las variaciones en la producción o la conservación de estos minerales autigénicos y por tanto de las fluctuaciones en los parámetros magnéticos. Las tendencias en las margas danienses indicarían, bajo esta hipótesis, un aumento de la importancia relativa de esta magnetita biogénica después del límite K-T. Puesto que la producción y conservación de estas fases requieren ambientes algo reductores (en la magnetita los cationes de Fe se encuentran en un estado parcialmente reducido, comparados con otros minerales más estables bajo condiciones oxidantes como la hematites, la goethita o la maghemita), los datos magnéticos nos estarían indicando una tendencia hacia ambientes más reductores en los sedimentos danienses. Esto explicaría también la tendencia observada en el diagrama de Day, en el que las margas danienses se situaban hacia el extremo monodominio, ya que las magnetitas biogénicas son mayoritariamente monodominio (ver por ejemplo Abrajévitch y Kodama, 2009).

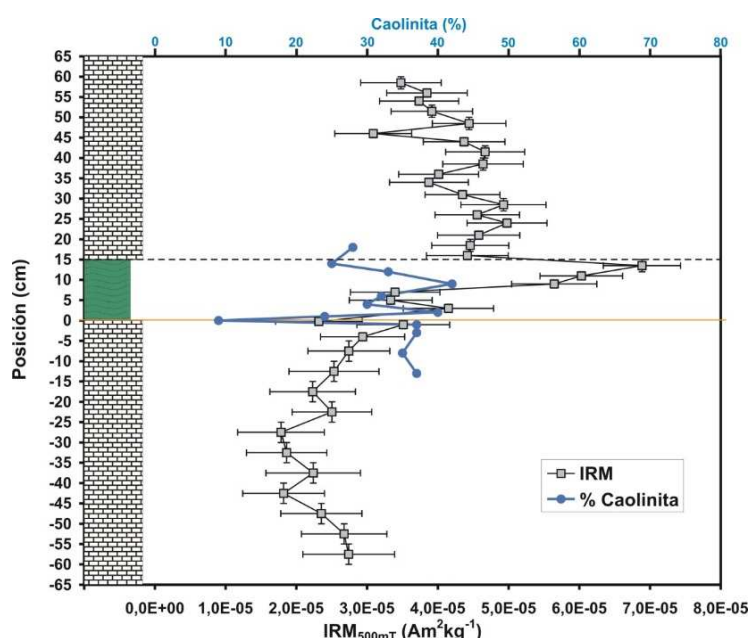


Figura 5.1.1.21. Correlación entre el porcentaje de caolinita dentro del total de arcillas (Martínez-Ruiz, 1994) y la IRM_{500mT} para la sección de Caravaca.

Hay que recordar que también en Agost se detectó una tendencia hacia la región monodominio en las margas danienses, así como un incremento en la IRM, aunque en ese caso no está asociada a una disminución apreciable de la coercitividad, debido a la influencia mayor de minerales continentales de alta coercitividad. Para Agost se mencionaron cuatro mecanismos para explicar esta tendencia: además de un aumento en la producción o conservación de magnetita biológica, se consideró que también era posible un aumento en la intensidad de la meteorización continental, fragmentándose los granos primarios o heredados hasta tamaños menores, un acercamiento relativo de la sección a las áreas fuente de terrígenos, o también un mayor aporte de fases pedogénicas de grano fino tipo magnetita o maghemita. Para Caravaca no podemos descartar estas otras posibilidades, aunque la menor influencia continental apunta en este caso a variaciones en la fracción autigénica del sedimento.

Todo lo anterior conduce a preguntarse por qué se observan estas diferencias entre Agost y Caravaca, siendo ambas secciones tan similares. En primer lugar hay que notar que, a pesar de sus similitudes, existe una diferencia en su localización paleogeográfica. Ambas han sido clasificadas como secciones de talud

continental y en ambas la deposición durante el límite K-T parece corresponder a paleobatimetrías *middle bathyal*, correspondientes al rango 600-1000 m de profundidad. Este rango aún permite sustanciales diferencias entre una y otra. Así, Agost ha sido situada tradicionalmente en las Unidades Intermedias entre el Prebético y el Subbético, mientras que Caravaca pertenece al Subbético Externo y por tanto estuvo más alejada del paleomargen continental ibérico. Por tanto, cabe esperar que Agost se situase en ambientes más someros que Caravaca, y por tanto estuviese más expuesta a la influencia continental. Por otro lado, su distinta localización geográfica podría introducir diferencias mayores en principio desconocidas por nosotros, como por ejemplo una mayor cercanía de Agost a la desembocadura de algún río importante y por consiguiente un mayor aporte de material terrígeno fluvial. También, ambas podrían estar sometidas a distintas influencias tanto de las corrientes marinas de la zona y de la época como de las corrientes atmosféricas y su carga de sedimentos eólicos continentales.

Estas diferencias, evidenciadas en las propiedades magnéticas de los sedimentos del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal, revisten también mucho interés para explicar las diferencias observadas en la lámina de impacto de ambas secciones. En ambas la mineralogía magnética de la lámina está controlada por una abundante fase de baja coercitividad, las espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. Pero ambas se diferencian en la abundancia relativa de fases de alta coercitividad (goethita y hematites), siendo estas mucho más abundantes y desarrolladas en la lámina de impacto de Agost que en Caravaca. Esto podría explicarse si estas fases tuvieran un origen secundario a partir de pirita diagenética precipitada en condiciones reductoras anómalas creadas por el aflujo repentino de materia orgánica procedente de la mortandad masiva provocada en los ecosistemas, tanto marinos como continentales, por el impacto finicretácico. Este aporte de materia orgánica muerta habrá sido tanto más importante cuanto más cerca haya estado una determinada sección de sus posibles fuentes y por tanto, en general, cuanto más somera y/o más cercana a fuentes de sedimentos continentales haya estado la sección. En este mismo sentido, hay que notar que el bentos finicretácico de la sección de Agost estaba dominado por especies de foraminíferos infaunales, mientras que en Caravaca se hallaba un combinado infaunal-epifaunal (ver Capítulo 4). Esto indica un mayor aporte de materia orgánica (nutrientes) en Agost que en Caravaca en las condiciones normales del Maastrichtiense final, posiblemente debido a su cercanía al continente o a zonas o corrientes ricas en material terrígeno y nutrientes, lo que implicaría una mayor productividad primaria y un mayor aporte de materia orgánica al fondo marino.

5.1.3. Zumaya

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La Figura 5.1.3.1 recoge los datos de susceptibilidad, IRM_{500mT} , H_{cr} y S_{100mT} para las muestras de la sección de Zumaya (ver Tabla A.1.3 del Apéndice A.1 para los valores numéricos). Como en Agost y Caravaca, el material de la lámina de impacto presenta en Zumaya incrementos muy significativos de susceptibilidad e IRM_{500mT} , asociados a un valor bajo de H_{cr} y a un valor elevado, próximo a la unidad, de S_{100mT} . En Zumaya no existe una lámina de impacto bien preservada y con continuidad lateral, sino que sólo se encuentran pequeños restos o parches de material de la lámina de impacto original adheridos a la parte superior de la capa rica en calcita que se observa en la base de la arcilla del límite K-T. Estos parches son difíciles de encontrar, requiriéndose un examen detallado, preferentemente en laboratorio. Son estos restos de material de la lámina de impacto los que muestran un pico magnético similar al de la lámina de impacto de Agost y Caravaca. Sus propiedades magnéticas indican un gran enriquecimiento en material ferromagnético con coercitividades de la remanencia más bajas que las fases magnéticas presentes en el resto de muestras. Además, la contribución relativa de fases de alta coercitividad a la señal magnética total es baja, como indica el valor de S_{100mT} .

Hay que añadir que la muestra inmediatamente por encima (+ 0.3 cm) y la inmediatamente por debajo (- 0.25 cm) de los restos de lámina de impacto presentan también valores bajos de H_{cr} y valores altos de S_{100mT} , aunque sin llegar a los de la lámina de impacto; estos valores, no obstante, no están acompañados de incrementos muy importantes ni en susceptibilidad ni en IRM_{500mT} . Esto parece indicar que las fases responsables del pico magnético de la lámina de impacto aparecen también, aunque en cantidades mucho menores, en las muestras adyacentes. La explicación más plausible para esto es el método de preparación de estas muestras: a partir de un bloque de mano recogido en campo, se localizaron restos de material de la lámina de impacto, fuertemente adherido a la capa calcítica inferior y a una parte endurecida de la arcilla superior. Mecánicamente y con herramientas de plástico, se separó tanto una muestra de lámina de impacto como muestras inmediatamente por encima y por debajo; este procedimiento, similar al empleado en Agost y Caravaca, hace posible una contaminación parcial de las muestras adyacentes con fragmentos muy pequeños de material de la lámina de impacto. Otra posibilidad, que ha demostrado ser la más plausible en el caso de Agost y Caravaca, es que las fases magnéticas características de la lámina de impacto se encontrasen de modo natural distribuidas por encima y por debajo de la lámina de impacto, debido a los procesos de bioturbación.

En la Figura 5.1.3.1 se observa también que las dos capas calcíticas, tanto en la base como en el techo de la arcilla del límite K-T, presentan valores relativamente bajos de susceptibilidad e IRM_{500mT} , indicando que la señal magnética está dominada por la fracción calcítica diamagnética. De forma interesante, estas muestras presentan valores bastante elevados de H_{cr} y bastante bajos de S_{100mT} , indicando que la escasa fracción ferromagnética de estas muestras está claramente dominada por minerales de alta coercitividad. Dado el origen post-deposicional de ambas capas calcíticas, probablemente resultado del funcionamiento de la capa de arcilla del límite K-T como capa de despegue dúctil durante la fuerte tectonización experimentada por los materiales de esta sección, dichas fases ferromagnéticas de alta coercitividad tienen sin duda un origen diagenético o post-deposicional.

Las muestras de la arcilla del límite K-T, especialmente las de los primeros centímetros, tienen valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} superiores a los de las margas cretácicas y terciarias (ver Figura 5.1.3.2), indicando contenidos mayores en materiales ferromagnéticos y paramagnéticos. Aunque los valores de H_{cr}

son similares en las arcillas y en las margas, aquellas presentan valores de S_{100mT} inferiores, indicando contribuciones más importantes de minerales de alta coercitividad en las arcillas.

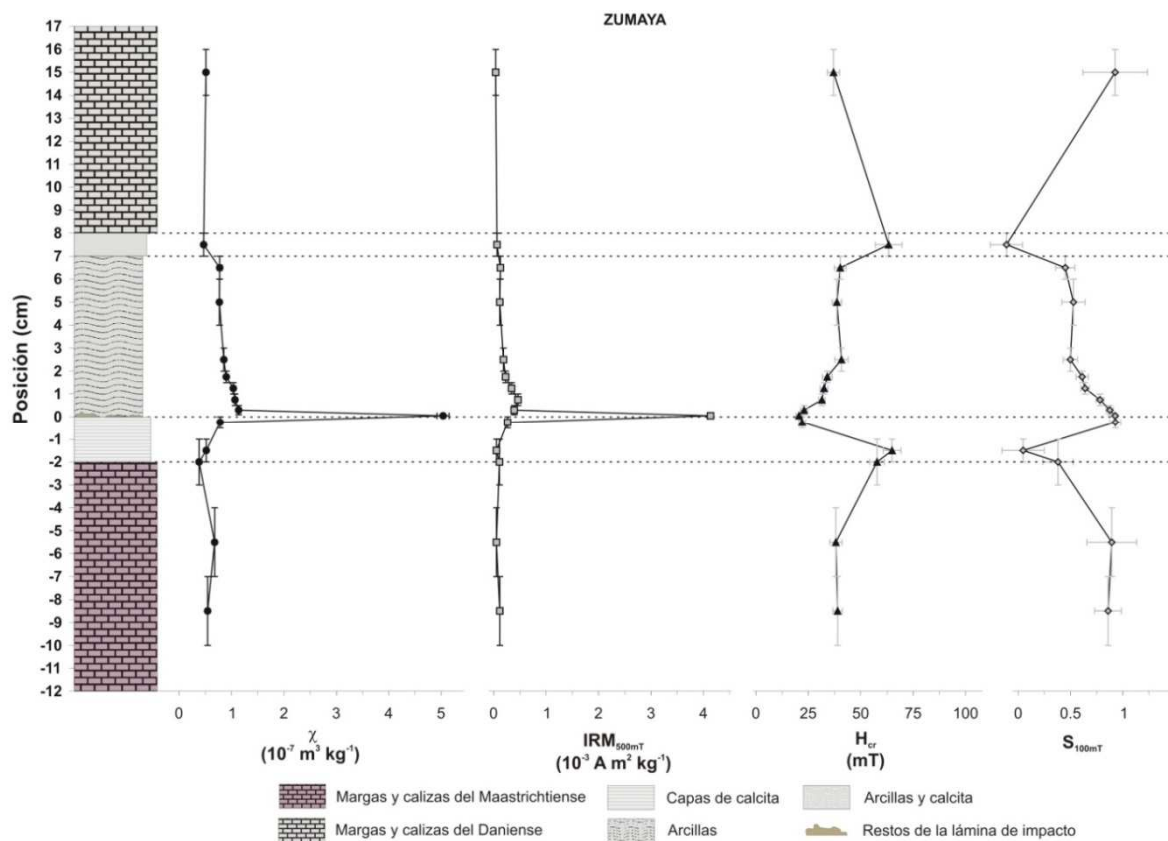


Figura 5.1.3.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Zumaya.

La Figura 5.1.3.3 recoge los valores del contenido en carbonatos (Martínez-Ruiz, 1994) y la susceptibilidad y la IRM_{500mT} corregidos por carbonatos. De nuevo se ha realizado una interpolación de los datos de carbonatos, al no coincidir los muestreos de ambos estudios. Hay que hacer notar que esta interpolación, que puede ser aceptable para la mayoría de las muestras, será necesariamente mala para las dos capas calcíticas, que lógicamente no fueron analizadas por Martínez-Ruiz (1994). Teniendo esto en cuenta, se observa que tras efectuar la corrección el pico magnético del material de la lámina de impacto sigue siendo evidente y por tanto no es un mero producto de la disminución brusca del contenido en carbonatos. Además, desaparece prácticamente la diferencia entre las susceptibilidades de las muestras de arcilla y de margas, y sólo se sigue observando un tenue aumento de la IRM_{500mT} en los 2 primeros centímetros de arcillas respecto a los valores típicos del resto de muestras.

Un último punto a resaltar en este apartado es que el muestreo en Zumaya se realizó en un rango estratigráfico muy reducido (alrededor de 26 cm, equivalentes aproximadamente a 20 ka, según las tasas de sedimentación de Groot et al., 1989, y a 23 ka según Dinarès-Turrell et al., 2003), pues el objetivo primordial fue analizar restos de la lámina de impacto. Esto hace que los datos de esta sección sean menos útiles para examinar la evolución temporal de las fases magnéticas presentes en los sedimentos y sus posibles implicaciones en cuanto a la variación de las condiciones paleoambientales.

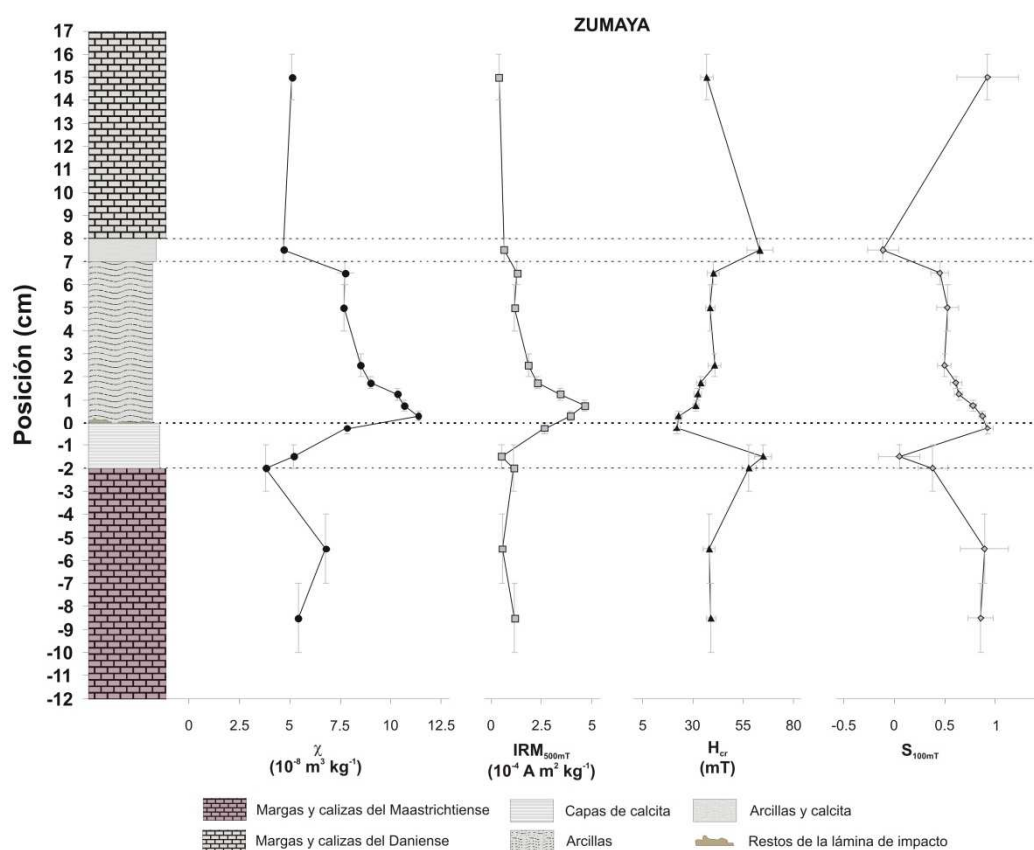


Figura 5.1.3.2. Parámetros magnéticos en Zumaya tras eliminar los valores de la lámina de impacto.

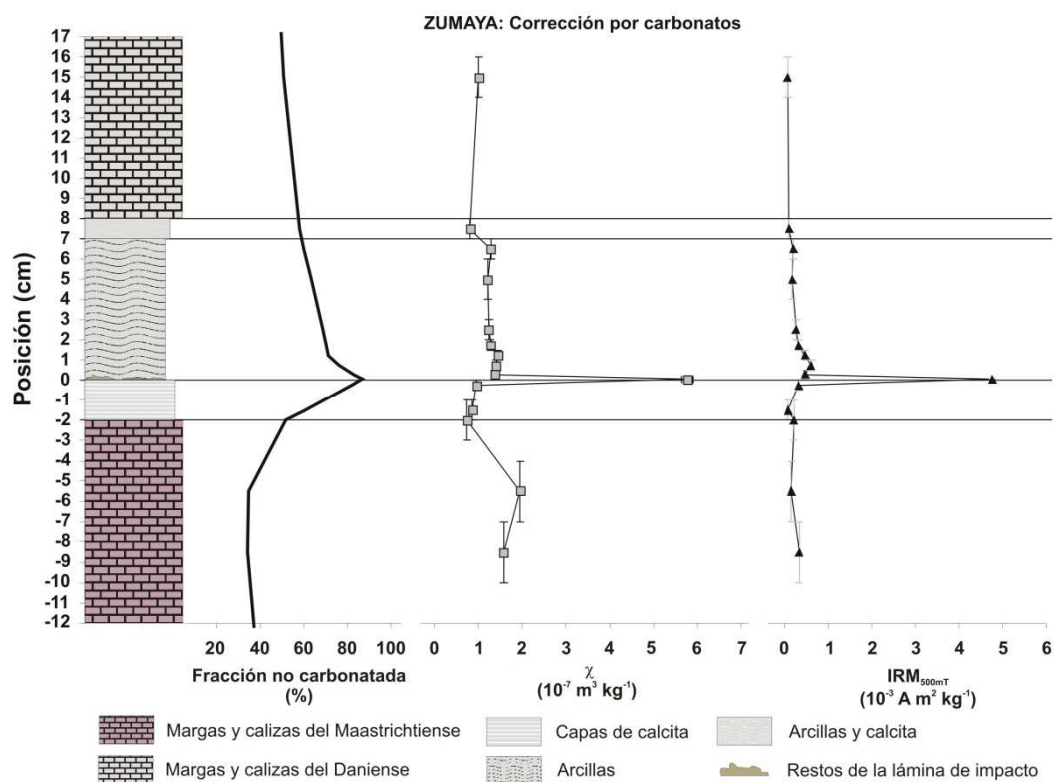


Figura 5.1.3.3. Fracción no carbonatada y susceptibilidad magnética e IRM_{500mT} corregidas por carbonatos, sección de Zumaya (datos del contenido en carbonatos de Martínez-Ruiz, 1994).

Curvas de adquisición de la IRM

La Figura 5.1.3.4 recoge las curvas de IRM medidas para todas las muestras de Zumaya con el *Coercivity Spectrometer* (con un campo aplicado máximo de 0.5 T).

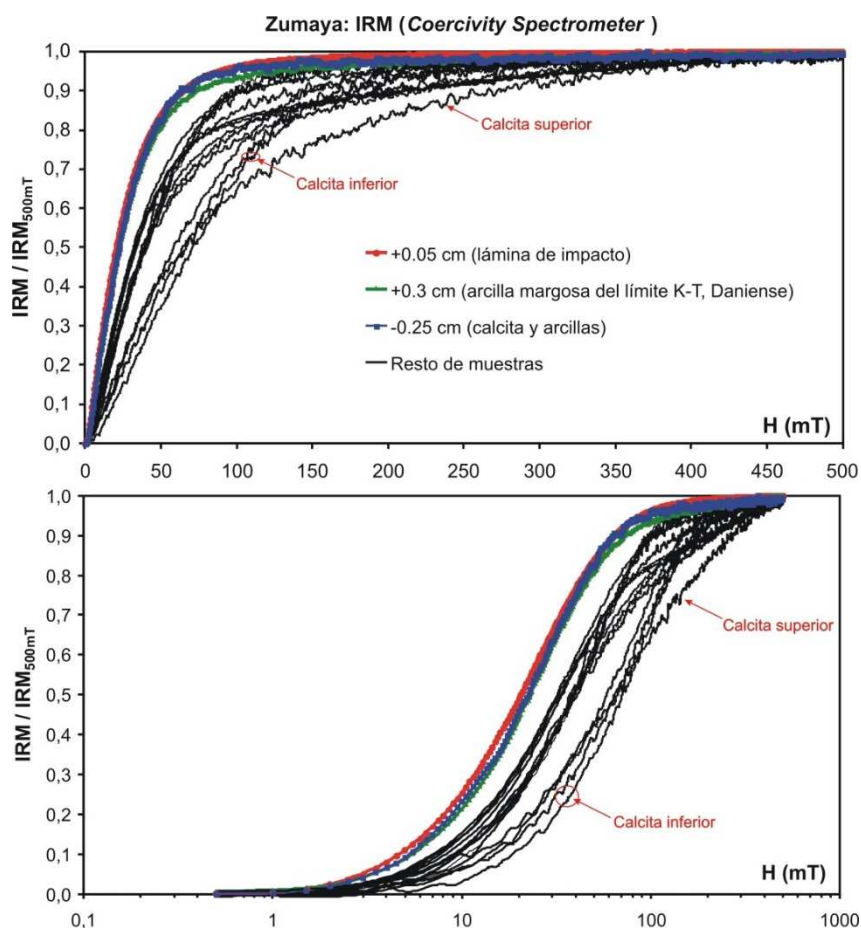


Figura 5.1.3.4. Curvas de IRM de Zumaya, medidas con el *Coercivity Spectrometer*. Arriba, escala de campo aplicado lineal. Abajo, el campo aplicado en escala logarítmica, para una mejor apreciación. Las curvas representadas son las de desimación DC (direct current back-demagnetization) de la IRM, invertidas y normalizadas por el valor máximo.

Se observa que la lámina de impacto está dominada por una fase de baja coercitividad, con una contribución pequeña de alta coercitividad. Las muestras inmediatamente por encima (+0.3 cm) y por debajo (-0.25 cm) de la lámina de impacto tienen un comportamiento muy parecido, con un espectro de coercitividad desplazado hacia campos bajos, lo que indica de nuevo que las fases responsables del pico en las propiedades magnéticas observado en la lámina de impacto se encuentran presentes también en las muestras inmediatamente infra y suprayacente. Cuando se representa el campo aplicado en escala logarítmica se puede ver que el espectro de coercitividad de la lámina de impacto está desplazado hacia campos aún menores que los de las muestras inmediatamente infra y suprayacente. El resto de muestras son distintas a la lámina de impacto (y a las inmediatamente contiguas), con espectros de coercitividad desplazados hacia campos mayores y contribuciones muy importantes de alta coercitividad, similares en importancia a las de baja coercitividad. Las muestras correspondientes a las capas calcíticas de la base y del techo de las arcillas margosas del límite K-T (señaladas en la Figura 5.1.3.4) son las que tienen los espectros de coercitividad desplazados hacia campos más altos, reflejando la fuerte contribución de minerales de alta coercitividad a su señal magnética total, en coherencia con los valores máximos de H_{cr} y mínimos de S_{100mT} que se observan en estas capas (ver Figura 5.1.3.2).

La Figura 5.1.3.5 recoge los resultados del cálculo del espectro de coercitividades y la modelización de componentes de la IRM para la lámina de impacto de Zumaya. La IRM puede modelizarse adecuadamente con una sola componente de baja coercitividad, cuyos parámetros aparecen recogidos en la Tabla 5.1.3.1.

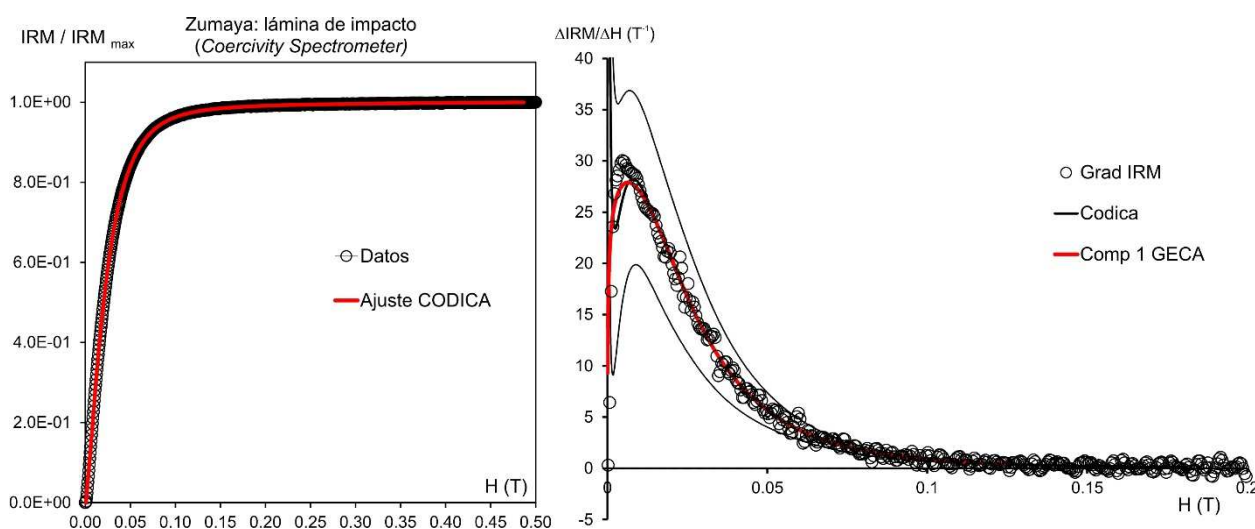


Figura 5.1.3.5. Espectro de coercitividades y modelización de componentes de la IRM para la lámina de impacto de Zumaya.

Tabla 5.1.3.5. Parámetros del espectro de coercitividades de la lámina de impacto de Zumaya.

Muestra	H_{cr} (mT)	H_{pico} (mT) ^a	H_{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S^c	K^c
Zumaya, lámina impacto (Coercivity Spectrometer)	21 ± 1	5	8	20	13	-0.81	1.39

(a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, obtenida por diferenciación directa de la curva de IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA: MAF = *median acquisition field*; DP = *dispersión parameter*; s = *skewness* (sesgo → asimetría); k = *kurtosis* (curtosis → curvatura).

Ciclos de histéresis

La Figura 5.1.3.6 recoge cuatro ejemplos de ciclos de histéresis para las cuatro litologías principales de Zumaya. La intensidad de la señal de la lámina de impacto es muy buena, siendo menor el efecto del ruido instrumental y pudiéndose realizar una corrección por fracción paramagnética a partir de un campo de 400 mT (80% del campo máximo). Para las arcillas margosas del límite K-T, las margas del Daniense y las margas del Maastrichtiense, la intensidad es más baja y la relación señal/ruido es regular, por lo que la corrección paramagnética ha de hacerse a partir de 250 mT (50% del campo máximo), como en las anteriores secciones. Las intensidades en las margas y arcillas son, en general, mayores que en Agost o Caravaca, debido a que en Zumaya las muestras presentan mayores proporciones de minerales ferromagnéticos, aunque la señal sigue dominada por la fracción paramagnética, como muestra la fuerte tendencia lineal de los ciclos. Por ello, los parámetros de histéresis pueden calcularse con menor incertidumbre y las barras de error son menores para Zumaya.

Los parámetros de histéresis-remanencia sitúan a las muestras de Zumaya en la región pseudo-monodominio (Figura 5.1.3.7), sobre las curvas de mezcla de términos monodominio y multidominio de Dunlop (2002), tendiendo hacia el extremo multidominio de éstas. Las muestras de calcita, enriquecidas en la fracción de alta coercitividad, aparecen desplazadas hacia la derecha, dados sus mayores valores de H_{cr}/H_c . Aunque no es monótona, parece existir cierta tendencia estratigráfica en los datos, enriqueciéndose las

muestras en términos multidominio a medida que ascendemos en la columna estratigráfica. Para hacer esto más patente, en la Figura 5.1.3.8 se ha representado la expansión estratigráfica 3D del diagrama de Day. Efectivamente, se detecta una tendencia hacia la región multidominio hacia el techo de nuestro muestreo. Por tanto, se observa un incremento del tamaño de grano característico de los minerales ferrimagnéticos presentes en las muestras. No obstante, hay que apuntar que lo limitado del muestreo realizado en Zumaya, abarcando sólo los últimos 10 cm del Maastrichtiense y los primeros 20 cm del Daniense, impide comprobar la generalidad de esta tendencia.

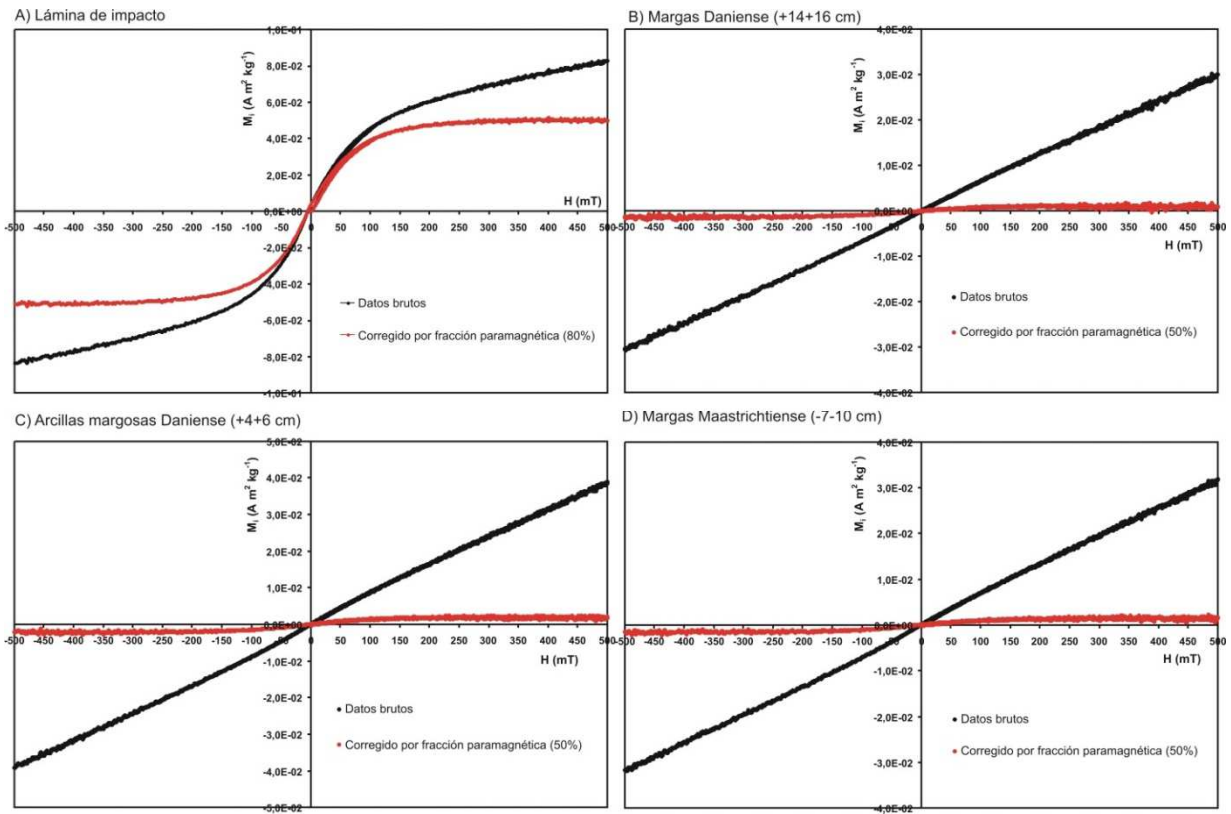


Figura 5.1.3.6. Ejemplos de ciclos de histéresis para muestras de Zumaya: A) Lámina de impacto (muy buena señal/ruido); B) Margas Daniense (muy mala señal/ruido); C) Arcillas Daniense (regular-mala señal/ruido); D) Margas Maastrichtiense (muy mala señal/ruido).

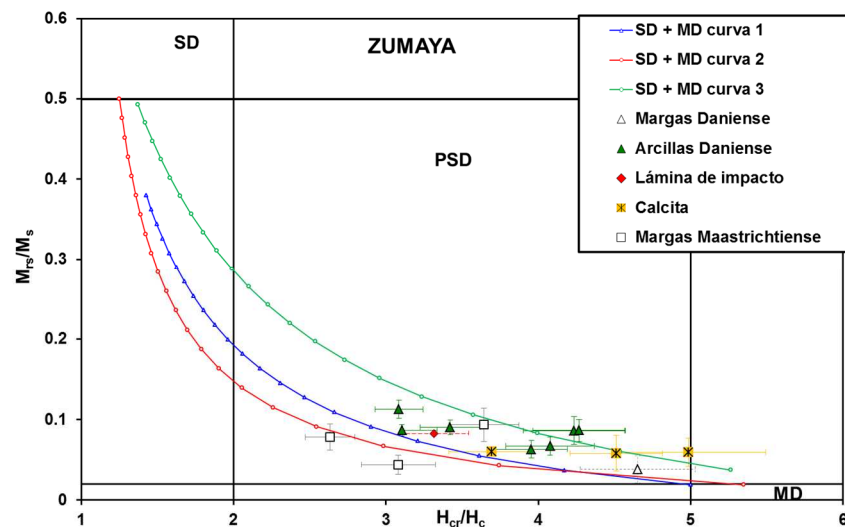


Figura 5.1.3.7. Diagrama de Day para las muestras de Zumaya, con los límites y curvas calculados por Dunlop (2002).

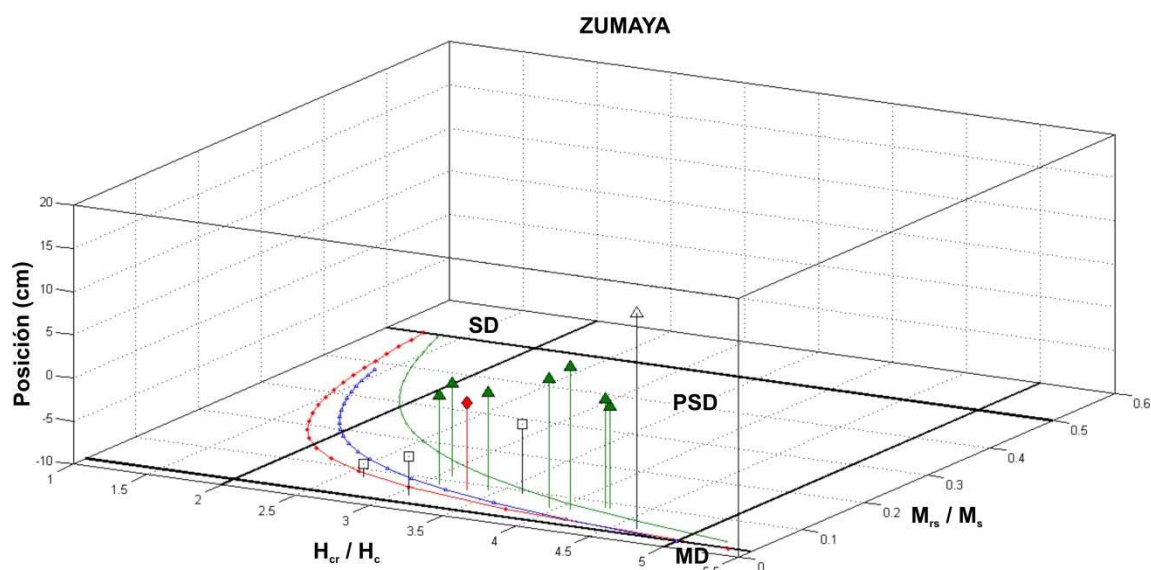


Figura 5.1.3.8. Expansión estratigráfica (3D) del diagrama de Day, con la posición estratigráfica de las muestras en el eje z. Los símbolos son los mismos que en la Figura 5.1.3.7.

Curvas termomagnéticas

Se realizaron diversas medidas termomagnéticas en muestras de Zumaya con la balanza de traslación (VFTB) de Madrid, para intentar obtener información sobre la naturaleza de las fases magnéticas presentes tanto en la lámina de impacto como en el resto de litologías de Zumaya. La Figura 5.1.3.9 recoge los resultados para el material de la lámina de impacto. En la primera curva de calentamiento se aprecia una ligera caída por debajo de 100° C que indica la presencia de algo de goethita. El resto de la curva se caracteriza por descensos paulatinos de la imanación hasta los 443° C, a partir de los cuales se empieza a generar una nueva fase ferromagnética que hace aumentar el valor de la imanación. Esta generación progresa hasta los 537° C, momento en el que la imanación alcanza su máximo. A temperaturas mayores la imanación disminuye rápidamente y en torno a los 590° C se alcanza la temperatura de Curie de la nueva fase generada durante el calentamiento (ver 5.1.3.9 C y D para el análisis de la curva de calentamiento, realizado mediante el método de la segunda derivada y tras suavizar los datos originales con una media móvil de 5 puntos). La curva de enfriamiento de este primer ciclo (5.1.3.9 E y F) indica una temperatura de Curie de la nueva fase de 588° C, coherente con la obtenida a partir de la curva de calentamiento, y que la identifica como magnetita. Se midió un segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento en esta misma muestra de la lámina de impacto, obteniendo los resultados de la Figura 5.1.3.9 B.: la curva de enfriamiento presenta imanaciones menores que la de calentamiento y en la de enfriamiento, además de la magnetita, se aprecia otra caída en la imanación en 685° C, lo que indica que parte la magnetita se ha oxidado para dar hematites durante el segundo calentamiento.

Se deduce que la fase ferromagnética original presente en la lámina de impacto de Zumaya y responsable de su anomalía magnética (elevadas χ e IRM_{500mT} , baja H_{cr}), presenta temperaturas de Curie o de transformación (la irreversibilidad del primer ciclo de calentamiento/enfriamiento hace imposible discriminar entre ambas posibilidades) que abarcan un amplio rango, alcanzando al menos hasta los ~440° C. Por encima de este valor el comportamiento termomagnético está dominado por la creación de una nueva fase, identificada como magnetita. Esta magnetita puede haberse generado a partir de las fases ferromagnéticas originales de la lámina de impacto o, mucho más probablemente, a partir de las fases paramagnéticas ricas en Fe. Dada la abundancia en la lámina de impacto de Zumaya de microesférulas de piritita (ver Capítulo 4), el mecanismo responsable de la creación de esta nueva magnetita debe ser la

oxidación, por calentamiento en atmósfera oxidante, de esta pirita original (paramagnética). Efectivamente, comparando con los resultados obtenidos para muestras de pirita (Apéndice A.2, apartado A.2.6), está claro que la joroba observada en la primera curva de calentamiento es típica de la transformación de pirita en magnetita. Esta magnetita neoformada enmascara la señal de la fase ferromagnética original de la lámina de impacto o de sus productos de alteración, así como de la hematites que posiblemente se forme por deshidratación de la goethita original.

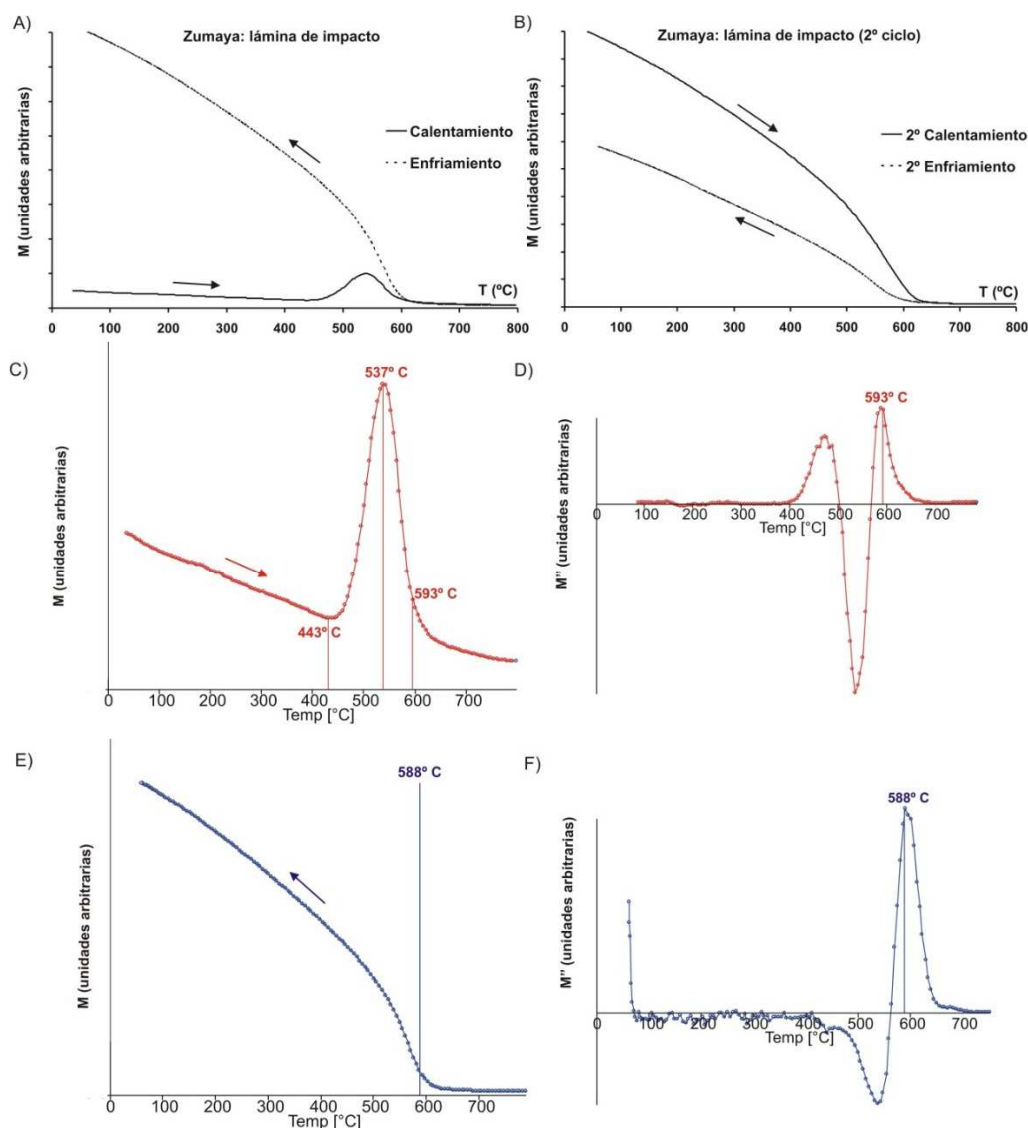


Figura 5.1.3.9. Curvas termomagnéticas de la lámina de impacto de Zumaya medidas con la balanza VFTB de Madrid. A) Primer ciclo de calentamiento/enfriamiento, $H = 1$ T. B) Segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento, $H = 1$ T. C) Curva de calentamiento del 1º ciclo. D) Segunda derivada de la curva de calentamiento del 1º ciclo (tras suavizar con media móvil de 5 puntos). E) Curva de enfriamiento del 1º ciclo. F) Segunda derivada de la curva de enfriamiento del 1º ciclo (tras suavizar con media móvil de 5 puntos).

Se obtienen resultados similares para una muestra del material situado inmediatamente por debajo de la lámina de impacto, correspondiente a la parte superior de la capa de calcita que se encuentra en la base de las arcillas margosas del límite K-T (Figura 5.1.3.10). De nuevo observamos, en la curva de calentamiento, la creación de una nueva fase ferromagnética con elevada imanación a partir de los 447°C, creación que progresa hasta alcanzar un máximo de imanación en 548°C, disminuyendo después con una temperatura de Curie de la nueva fase próxima a los 600°C. La curva de enfriamiento indica, a diferencia de lo que ocurre en la lámina de impacto, que el calentamiento de la muestra de calcita conduce a la aparición

de dos nuevas fases ferromagnéticas: la primera es, como antes, magnetita, con una temperatura de Curie de $\sim 590^\circ\text{C}$; la segunda fase se evidencia por la aparición de una segunda caída en la imanación a una temperatura sensiblemente inferior, con una T_{Curie} en torno a los 330°C . De nuevo, este comportamiento termomagnético es típico de la transformación de pirita en magnetita, lo que indica que esta muestra, igual que la de la lámina de impacto, es rica en pirita.

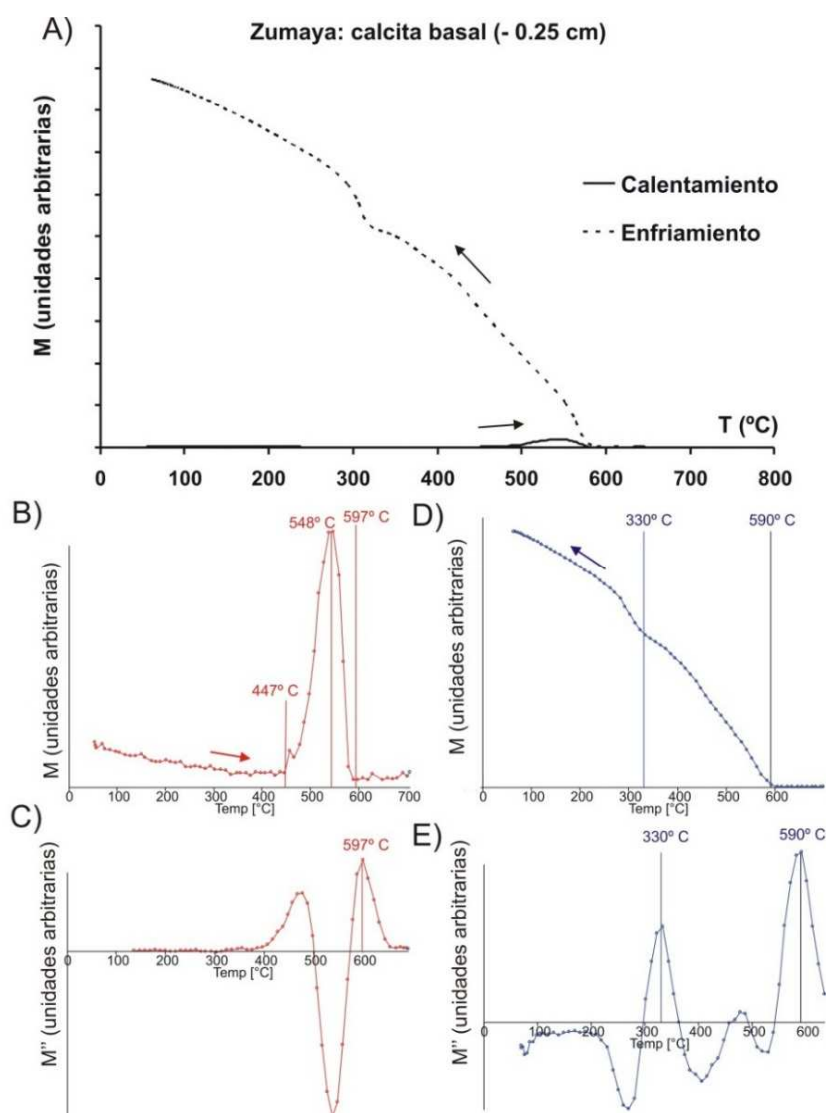


Figura 5.1.3.10. Curva termomagnética de la calcita basal de Zumaya medida con la balanza VFTB de Madrid. A) Ciclo de calentamiento/enfriamiento, $H = 70\text{ mT}$. B) Curva de calentamiento por separado. C) Segunda derivada de la curva de calentamiento (tras suavizar con media móvil de 5 puntos). D) Curva de enfriamiento por separado. E) Segunda derivada de la curva de enfriamiento (tras suavizar con media móvil de 5 puntos).

En cuanto a la nueva fase con $T_C \sim 330^\circ\text{C}$, esta temperatura de Curie es indicativa de sulfuros de hierro, pudiendo deberse *a priori* a greigita ($T_C \sim 330^\circ\text{C}$) o a pirrotina ($T_C = 320^\circ\text{C}$). Cabe indicar que la pirita se transforma, mediante calentamiento en atmósfera inerte, en una mezcla de pirrotina y azufre, mientras que si el calentamiento se produce en atmósfera normal (oxidante) los productos finales serán la magnetita y, si la oxidación se lleva a término, la hematites (Hoare et al., 1988; Krs et al., 1992; Dekkers et al., 2000). Los experimentos termomagnéticos llevados a cabo en el presente estudio se realizaron en atmósfera oxidante, aunque es muy posible que, dado el dispositivo experimental, parte de la muestra permaneciese en condiciones inertes o no tan oxidantes. En general las muestras consistieron o bien en pequeños fragmentos o bien en una masa pulverizada obtenida mediante un mortero de ágata manual, compactados

en el fondo de un portamuestras de cuarzo con forma de pequeña cubeta, uno de cuyos extremos permanece abierto a la atmósfera. Para evitar que la muestra caiga del portamuestras durante las medidas, se compacta y se sella con un pequeño fragmento de lana de cuarzo (*quartz wool*) consistente en filamentos muy finos de sílice con la textura del algodón. Tras calentar las muestras es posible observar con claridad cómo la oxidación del material (detectada a simple vista por un enrojecimiento del mismo) se produce principalmente en la zona más cercana al extremo abierto del portamuestras y progresa disminuyendo en intensidad hacia el fondo. En la mayoría de los casos, la parte más al fondo del portamuestras llega a permanecer inalterada o al menos con un grado de oxidación mucho menor (siempre refiriéndonos a lo observable a simple vista). Esto, junto con el hecho de que en el interior de fragmentos de material sólido siempre se pueden mantener microambientes reductores o inertes aun cuando el calentamiento se produzca en atmósfera oxidante, nos indica que no es descartable la producción o la conservación de minerales con estados de oxidación bajos que, aparentemente, serían termodinámicamente inestables en las condiciones del experimento. Por tanto, es posible que la nueva fase detectada en la curva de enfriamiento de la muestra calcítica con $T_c \sim 330^\circ\text{C}$ sea pirrotina generada a partir de la pirita original y que ha sobrevivido a su subsiguiente oxidación a magnetita. Aunque la pirrotina tiene una temperatura de Curie ($T_c = 320^\circ\text{C}$) ligeramente inferior a la calculada (330°C), hay que considerar la incertidumbre aplicable a este cálculo: primero, el cálculo de la segunda derivada se realiza tras suavizar la curva original con una media móvil de 5 puntos, con lo que se introduce un ligero desfase de temperaturas; y segundo, las diferencias de inercia térmica entre la muestra y el resto de los elementos del dispositivo experimental hace que pueda aparecer un desfase entre la temperatura real de la muestra y la temperatura registrada por el termopar en el interior de la balanza. Este desfase dependerá también de la velocidad de calentamiento/enfriamiento empleada durante el experimento (típicamente, $40^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Además, es sabido que el método de la segunda derivada sobreestima sistemáticamente las verdaderas temperaturas de Curie (ver Capítulo 3). En efecto, si se observan los resultados obtenidos para una muestra de pirita pura (Apéndice A.2, apartado A.2.6), se comprueba que en ese caso el proceso de oxidación de la pirita también genera, además de magnetita, otra fase con temperatura de Curie en el rango $300\text{-}330^\circ\text{C}$ que, según la discusión expuesta, debe corresponder a sulfuros de hierro tipo pirrotina o greigita formados a partir de la pirita.

La Figura 5.1.3.11 muestra los ciclos termomagnéticos para otras cuatro muestras de Zumaya, correspondientes a la capa calcítica superior situada en $+7.5\text{ cm}$ (5.1.3.11 A), dos muestras de la arcilla margosa del límite K-T en $+2.5$ y $+1\text{ cm}$ (5.1.3.11 B y C) y una muestra de margas del Maastrichtiense en -5.5 cm (5.1.3.11 D). Todos los ciclos son irreversibles y muestran la generación de magnetita durante el calentamiento a partir de fases paramagnéticas precursoras originalmente presentes en las muestras. Estas fases precursoras, en virtud del comportamiento típico que se observa claramente en la muestra de margas Maastrichtienses y que se apunta con menor claridad en las otras muestras, puede identificarse como pirita, mineral autigénico generado habitualmente en ambientes sedimentarios durante la diagénesis temprana bajo condiciones anóxicas/hipóxicas y reductoras. Las margas maastrichtienses se comportan de modo muy parecido a la capa de calcita basal, con un pico en la curva de calentamiento a partir de $\sim 437^\circ\text{C}$, alcanzando el máximo en 538°C y disminuyendo hasta una temperatura de Curie de la nueva fase de $\sim 587^\circ\text{C}$. Además, la curva de enfriamiento parece mostrar de nuevo la aparición de una segunda fase con caídas en la imanación entre 300 y 350°C , indicativa de sulfuros de hierro como la pirrotina formados también a partir de la pirita original.

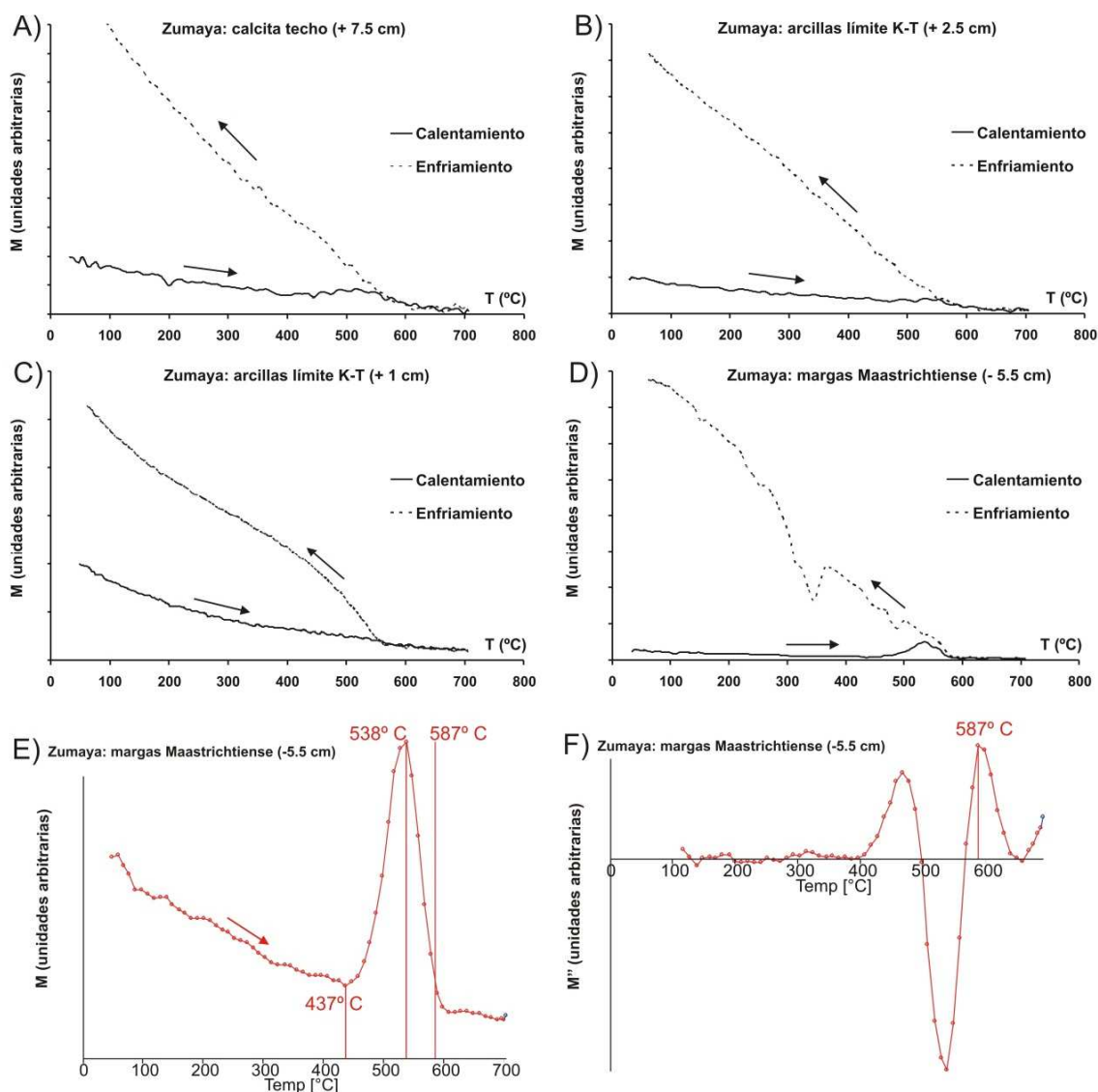


Figura 5.1.3.11. Curvas termomagnéticas varias de Zumaya medidas con la balanza VFTB de Madrid. A) Curvas de la capa calcítica a techo de las arcillas del límite K-T, $H = 70$ mT. B) Curvas de las arcillas del límite K-T en +2.5 cm, $H = 70$ mT. C) Curvas de las arcillas del límite K-T en +1 cm, $H = 70$ mT. D) Curvas de las margas del Maastrichtiense en -5.5 cm, $H = 70$ mT. E) Curva de calentamiento por separado de las margas del Maastrichtiense en -5.5 cm. F) Segunda derivada de la curva de calentamiento de las margas del Maastrichtiense en -5.5 cm (tras suavizar con media móvil de 5 puntos).

Vemos por tanto que las curvas termomagnéticas de todas las muestras analizadas en Zumaya comparten su característica principal: están dominadas por la creación de magnetita a partir de fases paramagnéticas originales. En el caso de la lámina de impacto y de las muestras situadas por debajo de ella (calcita basal y Maastrichtiense), la fase precursora de esta magnetita es, con toda probabilidad, pirita. Para las muestras situadas por encima, no se tiene información tan clara, probablemente porque las curvas están muy influenciadas por la presencia de abundantes minerales de la arcilla que, aun siendo paramagnéticos, no se transforman en magnetita y en las curvas de calentamiento enmascararán la señal debida a la transformación de cualquier posible pirita en magnetita. No obstante, las curvas termomagnéticas de todas estas muestras son compatibles con la presencia de pirita que se transforma en magnetita durante el calentamiento. El comportamiento de la calcita basal (en -0.25 cm) podría deberse en principio a que las microesférulas de pirita que abundan en la lámina de impacto aparezcan también en las muestras contiguas, bien por contaminación durante la preparación de las muestras, bien por una distribución estratigráfica algo mayor de las fases presentes en la lámina de impacto. No obstante, la presencia de pirita en las margas maastrichtienses en -5.5 cm (sin relación directa alguna con la lámina de impacto) y probablemente también

en el resto de muestras analizadas indica que la pirita parece ser un mineral presente en todos los sedimentos analizados en Zumaya, aunque de forma mucho más abundante en la lámina de impacto. Esta presencia de pirita en todo el rango estratigráfico revela que en Zumaya predomina una diagénesis temprana bajo condiciones reductoras, condiciones que se acentúan en la lámina de impacto.

Para cuantificar esto último se puede intentar estimar la cantidad relativa de pirita originalmente presente en las diferentes muestras a partir del valor de la imanación que se alcanza en el pico máximo de la joroba causada por la transformación de la pirita en magnetita en las curvas de calentamiento. En primera aproximación, este valor de la imanación máxima (que se llamará aquí M_{pirita}), debe ser proporcional a la cantidad de magnetita generada, que a su vez será proporcional a la cantidad de pirita original. Decimos en primera aproximación porque puede haber otros factores, además de la cantidad de pirita original, que afecten a la cantidad de magnetita neoformada. Por ejemplo, los tamaños de cristal/grano de la pirita, la presencia de otros minerales o de materia orgánica que al calentarse modifiquen las condiciones redox del interior de la muestra o incluso el grado de compactación de la muestra podrían en principio afectar a la cinética de las reacciones de oxidación de la pirita, introduciendo complicaciones. En la Tabla 5.1.3.2 se recogen los valores de M_{pirita} para las muestras de Zumaya para las que es posible estimar este parámetro. Se observa que, con gran diferencia, las muestras más ricas en pirita son las de la lámina de impacto y, sobre todo, la inmediatamente inferior (calcita basal). Estos cálculos apoyan la afirmación anterior de que, aunque en Zumaya las condiciones normales en los sedimentos hayan favorecido la formación de pirita, esto ha sido especialmente importante en el límite K-T.

Tabla 5.1.3.2. Valores de la imanación en el máximo de la joroba de transformación de la pirita en magnetita, Zumaya.

Muestra	Litología	M_{pirita} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
ZU+7.5 cm	Capa superior de calcita	0.0032
ZU+2.5 cm	Arcilla límite K-T	0.0051
ZU+0+0.1 cm	Lámina de impacto	0.1687
ZU-0.25 cm	Calcita basal	1.1000
ZU-5.5 cm	Margas Maastrichtiense	0.0172

Interpretación de los resultados y discusión

En Zumaya, a pesar del pobre estado de preservación de la lámina de impacto debido a la aparición de la capa calcítica basal, encontramos resultados similares a los hallados en Agost y Caravaca: un enriquecimiento muy importante de la lámina de impacto en material ferromagnético de baja coercitividad, que coexiste con una contribución de material de alta coercitividad. No tenemos datos suficientes para identificar unívocamente la naturaleza de la fase de baja coercitividad, dado que la curva termomagnética está dominada por la creación de nueva magnetita a partir de las microesférulas de pirita, pero sus características, muy similares a las exhibidas por la fase distintiva de Agost y Caravaca, hacen pensar que se trata de la misma fase, muy probablemente las espinelas ricas en Mg, Ni, etc., con elevados estados de oxidación y de origen meteorítico, que sabemos se encuentran en la lámina de impacto de Zumaya (Rocchia et al., 1996b). Como se ha mencionado anteriormente, esta fase característica parece encontrarse también, aunque en proporciones mucho menores, en las muestras inmediatamente inferior y superior a la lámina de impacto. Esto se refleja en los valores bajos de H_{cr} y altos de $S_{100\text{mT}}$, así como en los espectros de coercitividad que se deducen de las curvas de IRM. Esta distribución estratigráfica algo más amplia de esta fase puede ser original o, más probablemente, debida a la contaminación de las muestras con pequeños restos de la lámina de impacto durante la separación de las muestras realizada en el laboratorio.

La presencia de una fase de alta coercitividad en la lámina de impacto de Zumaya se sugiere en su curva de IRM, que se acerca a la saturación pero no la alcanza en 0.5 T, y del valor de S_{100mT} , que es 0.93, próximo a la unidad pero no igual a ella. Se trata, quizás, de goethita, como parece apuntar tentativamente la curva termomagnética de la lámina de impacto. Sobre el origen de esta posible goethita se discutirá en el Capítulo 6, aunque es posible que se trate de un producto de alteración de las microesférulas de pirita, quizá como recubrimiento o sustitución pseudomorfizada de la pirita original por oxi-hidróxidos de hierro, que podrían aparecer durante la diagénesis temprana cuando las condiciones reductoras conducentes a la precipitación de la pirita diesen paso a condiciones algo más oxidantes. Otra posibilidad es que la goethita sea una fase autigénica muy posterior, relacionada con la precipitación de las capas calcíticas en la base y en el techo de la arcilla margosa del límite K-T durante la tectonización de los materiales provocada por el cierre de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Esta opción es coherente con las propiedades magnéticas de ambas capas calcíticas, que están claramente dominadas por fases de muy alta coercitividad con un origen autigénico evidente (dado que las propias capas calcíticas tienen un origen postdeposicional). Por último, hay que comentar que la mera presencia de abundante pirita en la lámina de impacto podría indicar que durante la diagénesis posterior del material no se alcanzaron condiciones plenamente oxidantes, puesto que en ese caso sería esperable que toda o la mayor parte de la pirita hubiese sido oxidada y pseudomorfizada por óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. El mantenimiento de condiciones reductoras durante toda la historia diagenética de la lámina de impacto es coherente con la presencia de pirita y con los valores elevados de carbono orgánico total (TOC) en la lámina de impacto (ver Capítulo 4), así como con la presencia de pirita, indicativa de condiciones reductoras, en las otras muestras maastrichtienses y danienses cuyas curvas termomagnéticas se han analizado. Se concluiría, por tanto, que en general la diagénesis de los materiales de Zumaya se ha producido bajo condiciones reductoras o no muy oxidantes, tanto en el caso de la lámina de impacto como en el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, aunque estas condiciones reductoras se habrían intensificado en el límite K-T.

En cuanto a las variaciones estratigráficas de los parámetros magnéticos y su interpretación paleoambiental, más allá de las características especiales de la lámina de impacto y de las capas de calcita autigénica, el muestreo efectuado en Zumaya fue demasiado estrecho como para obtener conclusiones que abarquen un periodo de tiempo significativo. No obstante, sí se puede observar que la susceptibilidad se encuentra correlacionada negativamente con el contenido en carbonatos, al igual que sucede en Agost y Caravaca, y que el aumento de susceptibilidad de la arcilla margosa por encima de la lámina de impacto del límite K-T se debe a la caída del contenido en carbonatos. Podemos complementar estos resultados con los obtenidos por Ten Kate y Sprenger (1993), que analizaron el contenido en carbonatos y la susceptibilidad magnética en los últimos 65 m del Maastrichtiense y en los primeros 15 m del Daniense de Zumaya (ver los datos de estos autores en la Figura 5.1.3.12). Estos autores presentaron los datos de susceptibilidad, no sabemos si medida en el Sistema Internacional o en el cegesimal, dividida por la masa en gramos de cada muestra; por tanto, sus unidades para la “susceptibilidad” son g^{-1} . Por ello no es posible comparar cuantitativamente los resultados aquí presentados con los de Ten Kate y Sprenger (1993), aunque sí se puede hacer un análisis cualitativo de sus resultados.

Como se puede observar, Ten Kate y Sprenger (1993) encontraron también una clara correlación negativa entre la susceptibilidad y el contenido en carbonatos, lo que indica un control de la susceptibilidad por la fracción terrígena paramagnética y ferromagnética. Esta correlación se extiende a lo largo de todo el intervalo estudiado por estos autores, no es por tanto exclusiva del rango estratigráfico más estrecho estudiado en el presente trabajo. El límite K-T (K/Pg en la Figura 5.1.3.12) aparece asociado a una caída brusca en el contenido en carbonatos y a un incremento en la susceptibilidad. Ambos parámetros van recuperándose rápidamente en el Daniense basal, hasta alcanzar nuevos valores de fondo aproximadamente

56 cm por encima del límite K-T (se ha obtenido este valor mediante análisis gráfico de las figuras escaneadas de Ten Kate y Sprenger, 1993, dado que sus resultados numéricos no están disponibles). Según la tasa de sedimentación compacta para el Daniense basal de Dinarès-Turrell et al. (2003), estimada en 1.12 cm/ka, este intervalo correspondería a 50 ka. Además, se observa que el valor medio de fondo de contenido en carbonatos es significativamente mayor durante el Daniense (77%) que en el Maastrichtiense (49%). Por tanto, estos datos nos indican que en Zumaya tenemos una situación muy similar a la encontrada en Agost y Caravaca: en Zumaya, la producción de carbonatos sufrió un colapso en el límite K-T y fue recuperándose paulatinamente durante los siguientes ~50 ka, alcanzándose a partir de ese momento una producción de carbonatos mayor que en el Maastrichtiense. Este comportamiento queda perfectamente reflejado en la susceptibilidad magnética.

Por último, los datos de Ten Kate y Sprenger (1993) muestran que la amplitud de las fluctuaciones de alta frecuencia tanto del contenido en carbonatos como de la susceptibilidad magnética son considerablemente mayores durante el Daniense que en el Maastrichtiense, lo que puede indicar una mayor sensibilidad de las variables paleoambientales y las condiciones de sedimentación (erosión y transporte de terrígenos, producción de carbonatos, etc.) a forzamientos externos. Esto puede estar relacionado con la propia extinción del límite K-T y su profundo efecto perturbador en la biosfera, que hasta su recuperación posterior podría presentar una capacidad disminuida para amortiguar variaciones paleoambientales producidas por forzamientos externos (por ejemplo por los ciclos orbitales de Milankovich).

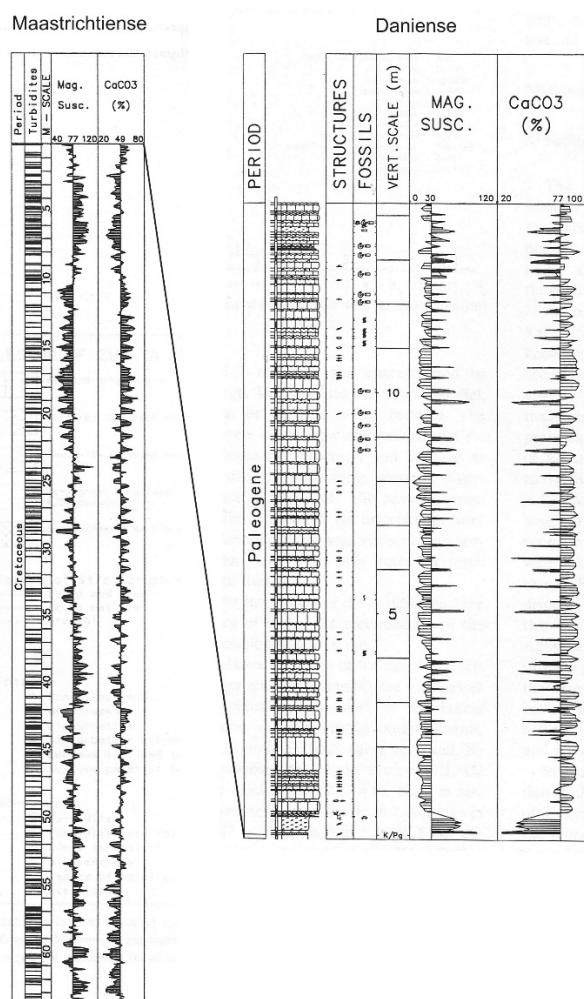


Figura 5.1.3.12. Contenido en carbonatos y susceptibilidad magnética de Zumaya, según Ten Kate y Sprenger (1993).

5.1.3. Sopelana

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En la sección de Sopelana el comportamiento magnético es muy diferente del observado en Agost, Caravaca y Zumaya (ver Figura 5.1.4.1 para la variación estratigráfica de parámetros magnéticos; los valores numéricos se recogen en la Tabla A.1.4 del Apéndice A.1). En el caso de Sopelana, no hay ningún pico de susceptibilidad ni de IRM_{500mT} en la posición estratigráfica donde podría esperarse que apareciese la lámina de impacto, es decir en la fina capa de margas arcillosas rojizas que se encuentra en la base de las margas arcillosas oscuras equivalentes a la arcilla del límite K-T en otras secciones.

Lo que sí se observa es un aumento de susceptibilidad e IRM_{500mT} en los primeros 20 cm de las margas arcillosas del límite K-T, en relación con los valores medidos en las muestras de las margas cretácicas. Estos valores relativamente altos están asociados a valores bajos de H_{cr} y valores altos de S_{100mT} , en comparación con los de las muestras cretácicas, indicando que en las margas arcillosas las fases magnéticas dominantes son de menor coercitividad y la contribución de las fases de alta coercitividad es menor. Además de esta tendencia general, los valores de χ e IRM_{500mT} de las arcillas están correlacionados positivamente y presentan fluctuaciones, indicando una variación estratigráfica en la cantidad de material ferromagnético. A efectos magnéticos, no parece existir diferencia entre las margas arcillosas rojizas y el resto de margas arcillosas de la base del Daniense. Por tanto, la coloración rojiza no se debe a una abundancia anómala de óxidos de hierro ferromagnéticos; es probable que se trate de una tintura de óxidos u oxi-hidróxidos de hierro no ferromagnéticos o de muy bajo grado de cristalinidad.

Los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} vuelven a descender en los últimos centímetros de la capa arcillosa y en las calizas terciarias, alcanzando valores incluso menores que los de las margas cretácicas, en asociación con valores altos de H_{cr} y valores bajos de S_{100mT} que indican una mayor contribución de fases de alta coercitividad. Ha de notarse que la muestra con una mayor contribución de fases de alta coercitividad de todas las examinadas es la situada en la última parte de la capa arcillosa, que en campo presentaba signos de alteración evidentes. Para analizar la relación de las variaciones en los parámetros magnéticos con las variaciones en el contenido en carbonatos, se han corregido la susceptibilidad y la IRM_{500mT} con los datos de carbonatos de Martínez-Ruiz (1994), interpolados para las posiciones estratigráficas de las muestras del presente trabajo. Los resultados aparecen en la Figura 5.1.4.2.

Tras efectuar la corrección por carbonatos, los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} de las margas arcillosas se hacen más parecidos a los del resto de materiales maastrichtienses y danienses, indicando que las diferencias se debían en parte a las variaciones en el contenido en carbonatos, aunque aún sigue existiendo cierta diferencia que apunta a un mayor contenido en ferromagnéticos dentro de la fracción no carbonática de las margas arcillosas. Además, las fluctuaciones de alta frecuencia de ambos parámetros siguen siendo igual de marcadas, no tienen un reflejo equivalente en la fracción carbonatada; por tanto, estas fluctuaciones se deben a variaciones de la fracción ferromagnética dentro de la fracción no carbonática.

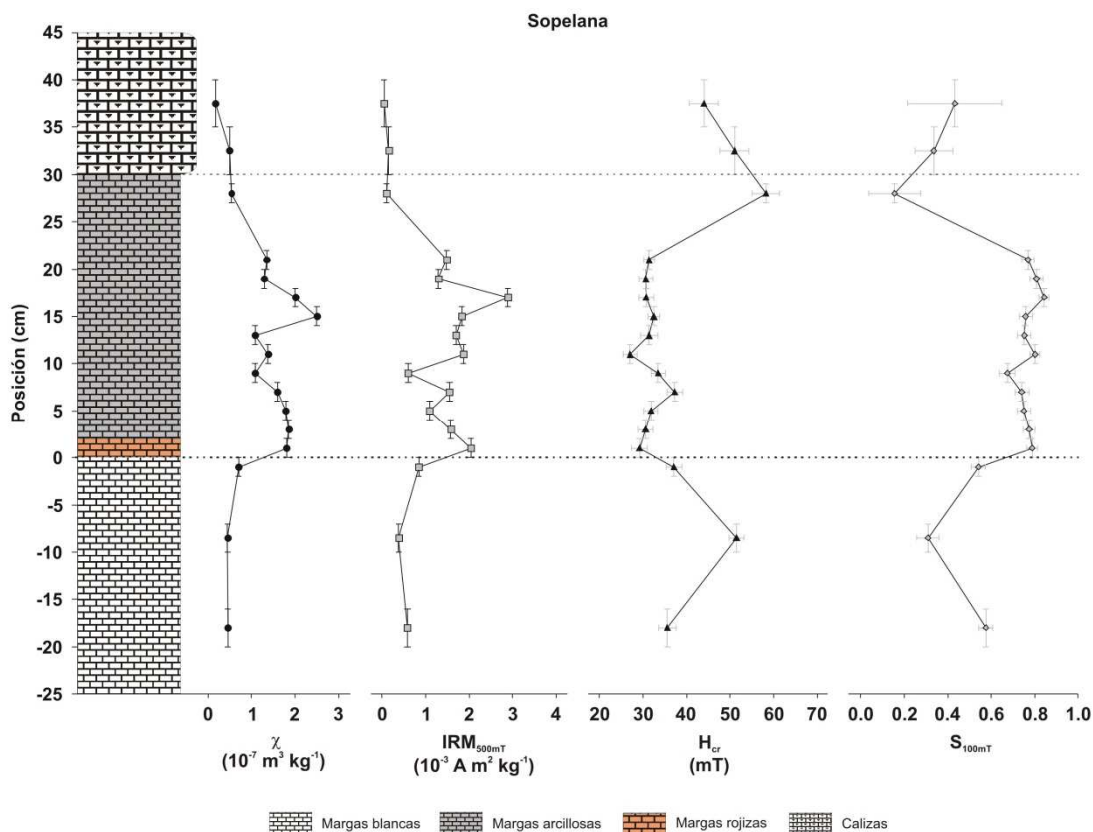


Figura 5.1.4.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Sopelana.

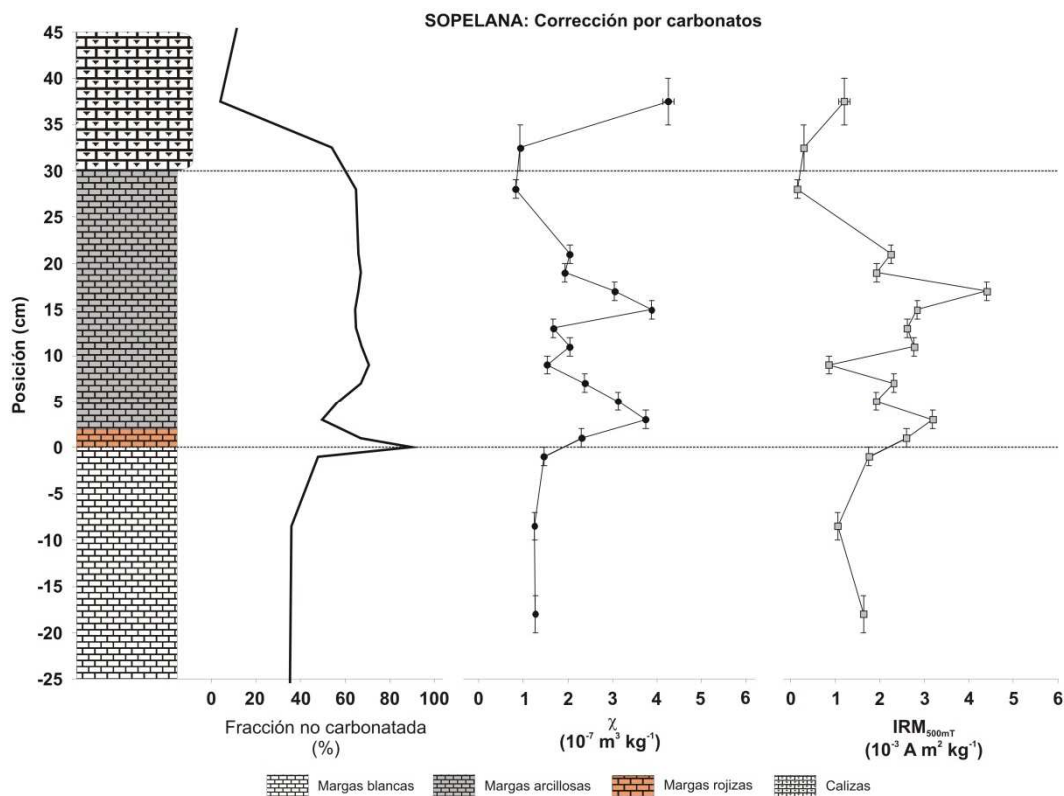


Figura 5.1.4.2. Fracción no carbonatada y susceptibilidad magnética e IRM_{500mT} corregidas por carbonatos, sección de Sopelana.

Curvas de adquisición de la IRM

Las curvas de IRM de todas las muestras de Sopelana, medidas con el *Coercivity Spectrometer*, aparecen en la Figura 5.1.4.3 (se trata de las curvas de desimanación DC invertidas y normalizadas). Básicamente se observan tres tipos de comportamiento distintos, en función de la importancia de las contribuciones de fases de alta y baja coercitividad, aunque ninguna de las curvas llega a saturar a 0.5 T.

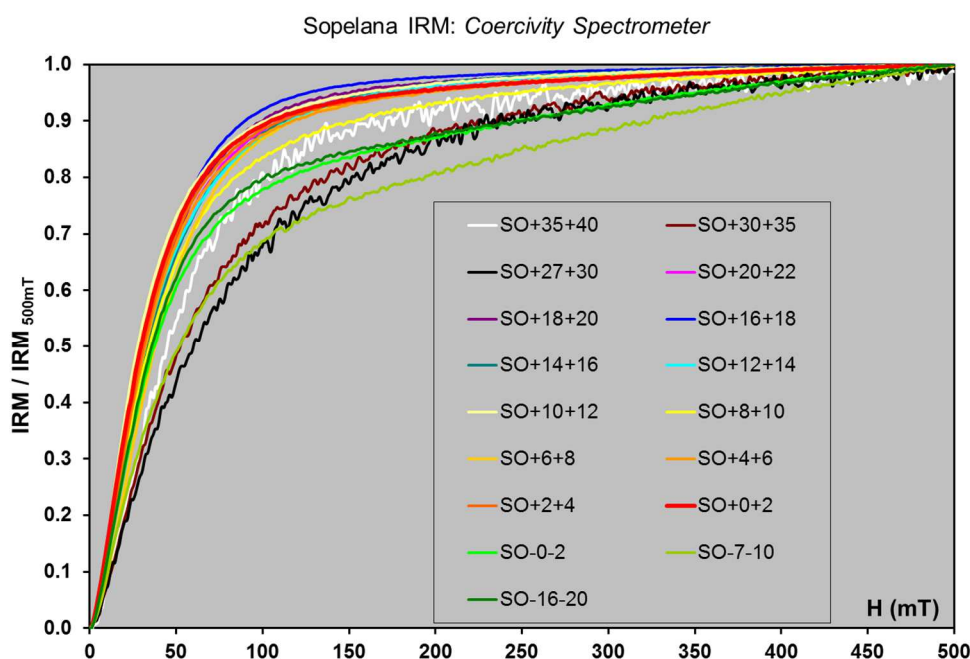


Figura 5.1.4.3. Curvas de IRM de Sopelana, medidas con el Coercivity Spectrometer. Las curvas representadas son las de desimanación DC (direct current back-demagnetization) de la IRM, invertidas y normalizadas por el valor máximo.

Un primer grupo estaría formado por las muestras del Maastrichtiense terminal, que aparecen con tonos verdes en la Figura 5.1.4.3, y que presentan una elevada contribución de alta coercitividad, bastante diferenciada de otra componente de baja coercitividad. La fase de baja coercitividad parece aproximarse a la saturación en torno a 100 mT, aumentando a partir de ahí la IRM de modo aproximadamente lineal debido a la imanación progresiva de la fase de alta coercitividad.

Un segundo grupo estaría formado por el grueso de muestras de las margas arcillosas de la base del Daniense, hasta 22-27 cm por encima del límite K-T, cuyos espectros de coercitividades están claramente desplazados hacia campos menores y presentan contribuciones de alta coercitividad menos importantes que las del grupo anterior. Una excepción es la muestra en +8+10 cm, que presenta una contribución algo mayor de alta coercitividad. Dentro de este grupo se encuentra también la muestra de las margas arcillosas rojizas del límite K-T, que no se distingue magnéticamente del resto de muestras del grupo.

Finalmente, un tercer grupo de muestras estaría formado por las tres últimas, correspondientes tanto a la transición entre las margas arcillosas y las primeras calizas danienses (en +27+30 cm) como a las calizas danienses (muestras en +30+35 y +35+40 cm). La baja intensidad de la señal de estas muestras, debida al bajo contenido en ferromagnéticos, hace que las fluctuaciones causadas por el ruido instrumental sean más evidentes en las curvas de IRM. La característica principal de estas muestras es que presentan contribuciones muy importantes de alta coercitividad, similares a las del primer grupo, pero en este caso no se observa la existencia de dos componentes con distintos espectros de coercitividades (como ocurre en el

primer grupo). Esto se debe, probablemente, a la existencia de dos fases, una de baja y otra de alta coercitividad, cuyos espectros de coercitividad están solapados.

Ciclos de histéresis

En la Figura 5.1.4.4 se recogen varios ejemplos de ciclos de histéresis para las litologías principales de Sopelana, tanto en bruto como corregidos por la fracción paramagnética. En general se aprecia una importante contribución paramagnética en todas las muestras, aunque de forma menos acentuada en las margas arcillosas de la base del Daniense, que son más ricas en ferromagnéticos. La relación señal/ruido es en general buena, por lo que la mayoría de los ajustes lineales se han podido hacer a partir de 400 mT (80% del campo máximo aplicado). No obstante, la señal/ruido de las muestras más débiles (margas maastrichtienses y calizas danienses) es peor y en algunos casos se ha hecho el ajuste a partir de 250 mT (50% del campo máximo aplicado) para obtener resultados satisfactorios.

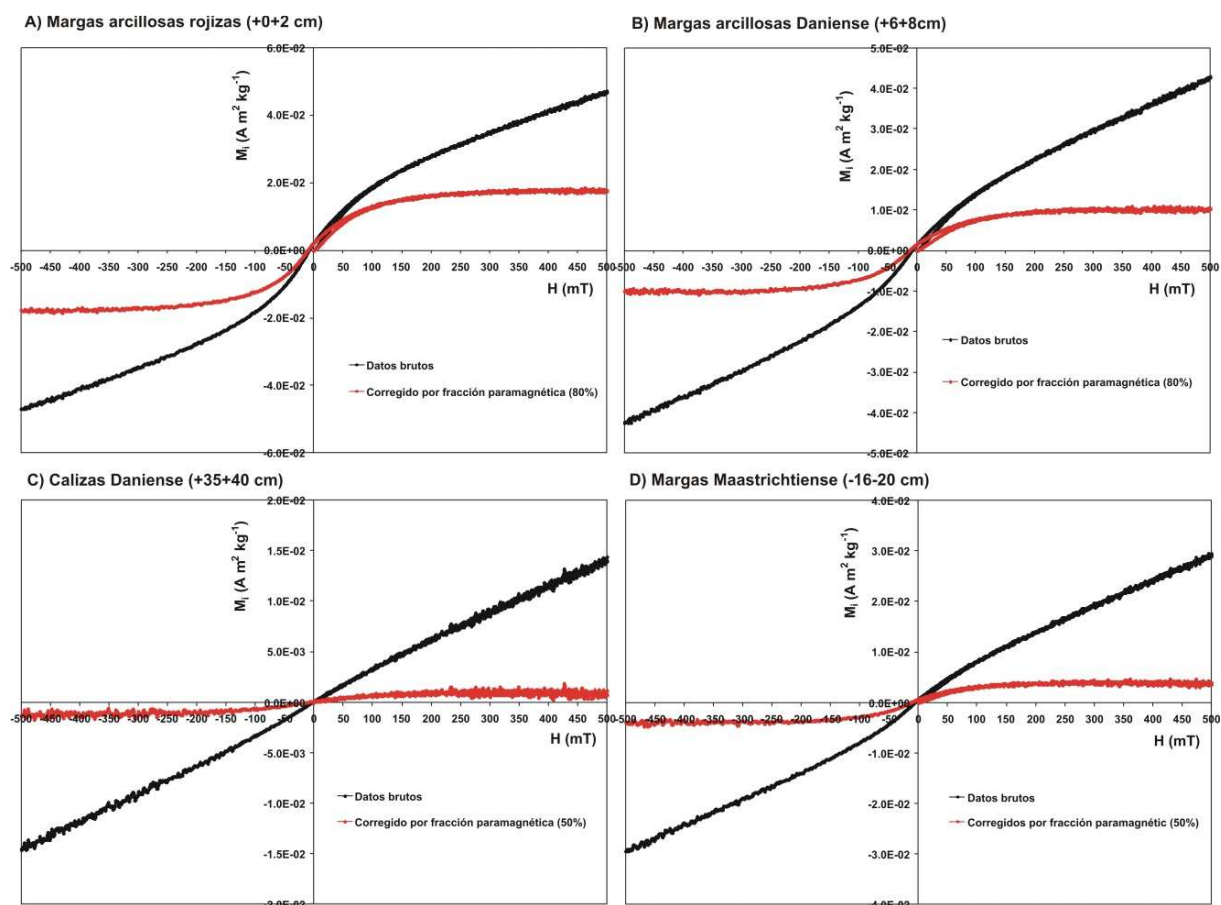


Figura 5.1.4.4. Ejemplos de ciclos de histéresis para muestras de Sopelana: A) Margas arcillosas rojizas (+0+2 cm, muy buena señal/ruido); B) Margas arcillosas Daniense (+6+8 cm, muy buena señal/ruido); C) Calizas Daniense (+35+40 cm, mala señal/ruido); D) Margas Maastrichtiense (-16-20 cm, regular-buena señal/ruido).

Con los parámetros de histéresis (H_c y M_s) calculados a partir de los ciclos corregidos y los parámetros de remanencia (H_{cr} y M_{rs}) calculados a partir de los ciclos de IRM se obtiene el diagrama de Day de la Figura 5.1.4.5. Como se puede apreciar, los errores asociados son pequeños, debido al relativamente alto contenido ferromagnético y la buena relación señal/ruido de los ciclos de histéresis y remanencia. Todas las muestras de las margas arcillosas de la base del Daniense se comportan de modo muy parecido, agrupándose en la región pseudomonodominio, entre las curvas de mezcla 1 y 2 (Dunlop, 2002) en una zona correspondiente a una cantidad de términos multidominio del 65-80%.

La muestra de margas arcillosas rojizas se encuentra dentro del grupo anterior, que se corresponde con el grupo 2 en cuanto al comportamiento de la IRM, caracterizado por una contribución dominante de baja coercitividad y contribuciones menores de alta coercitividad. Según los datos, por tanto, el comportamiento de la fase de baja coercitividad de estas muestras es compatible con una mezcla de magnetitas o titanomagnetitas de comportamiento monodominio y multidominio, con una mayor importancia de la población multidominio.

El resto de muestras, ya sean las margas maastrichtienses, las calizas danienses o la muestra situada en la zona de transición entre las margas arcillosas y las calizas del Daniense (+27+30 cm), se encuentran desplazadas hacia la derecha del diagrama. Esto se debe a las elevadas contribuciones de fases de alta coercitividad, que incrementan el cociente H_{cr}/H_c por encima de los valores típicos para las magnetitas/titanomagnetitas. En estos casos, el diagrama de Day no proporciona información adecuada sobre la naturaleza de las fases de baja coercitividad, pues las regiones y curvas que delimitan el comportamiento magnético están calculadas y definidas para las magnetitas/titanomagnetitas y no para otros minerales. Las muestras con este comportamiento corresponden a los grupos 1 y 3 discutidos al analizar las curvas de IRM, que se caracterizan por presentar contribuciones de baja y de alta coercitividad con importancias relativas similares, aunque en el caso del grupo 1 (margas maastrichtienses) los espectros de coercitividad de estas fases no se solapan, mientras que sí lo hacen para el grupo 3. Al margen de estas observaciones, no se detecta ninguna tendencia estratigráfica clara en el diagrama de Day.

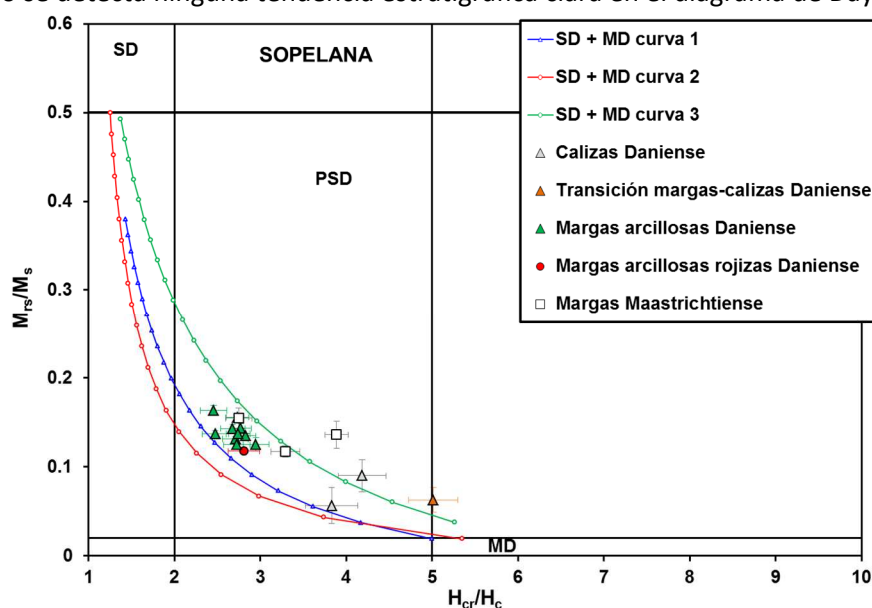


Figura 5.1.4.5. Diagrama de Day para las muestras de Sopelana, con los límites y curvas calculados por Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se han medido dos ciclos termomagnéticos consecutivos para la muestra de margas arcillosas rojizas de la base del Daniense de Sopelana (+0+2 cm). Los resultados aparecen en la Figura 5.1.4.6. En el primer ciclo, que es ligeramente irreversible, la imanación decrece paulatinamente durante el calentamiento, con una temperatura de Curie estimada en 584° C mediante el método de la segunda derivada (calculada tras suavizar la curva con una media móvil de tres puntos). En la curva de enfriamiento se observa el mismo comportamiento, aunque con imanaciones ligeramente inferiores, con una T_c de 589° C. El segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento, medido inmediatamente después del primero, es reversible y arroja una temperatura de Curie de 577° C durante el calentamiento y 589° C durante el enfriamiento. Todas estas temperaturas de Curie son coherentes entre sí e indican que la fase ferromagnética dominante en la muestra

es magnetita, lo cual es también compatible con el espectro de coercitividades deducido de la curva de IRM y con la posición de la muestra en el diagrama de Day. No obstante, la caída paulatina de la imanación hasta la T_c puede indicar o bien una fuerte influencia en los ciclos de la abundante fracción paramagnética (arcillas) de la muestra o bien que parte de la población ferromagnética presenta sustitución catiónica (por ejemplo por titanio, en cuyo caso tendríamos titanomagnetitas además de la magnetita mencionada).

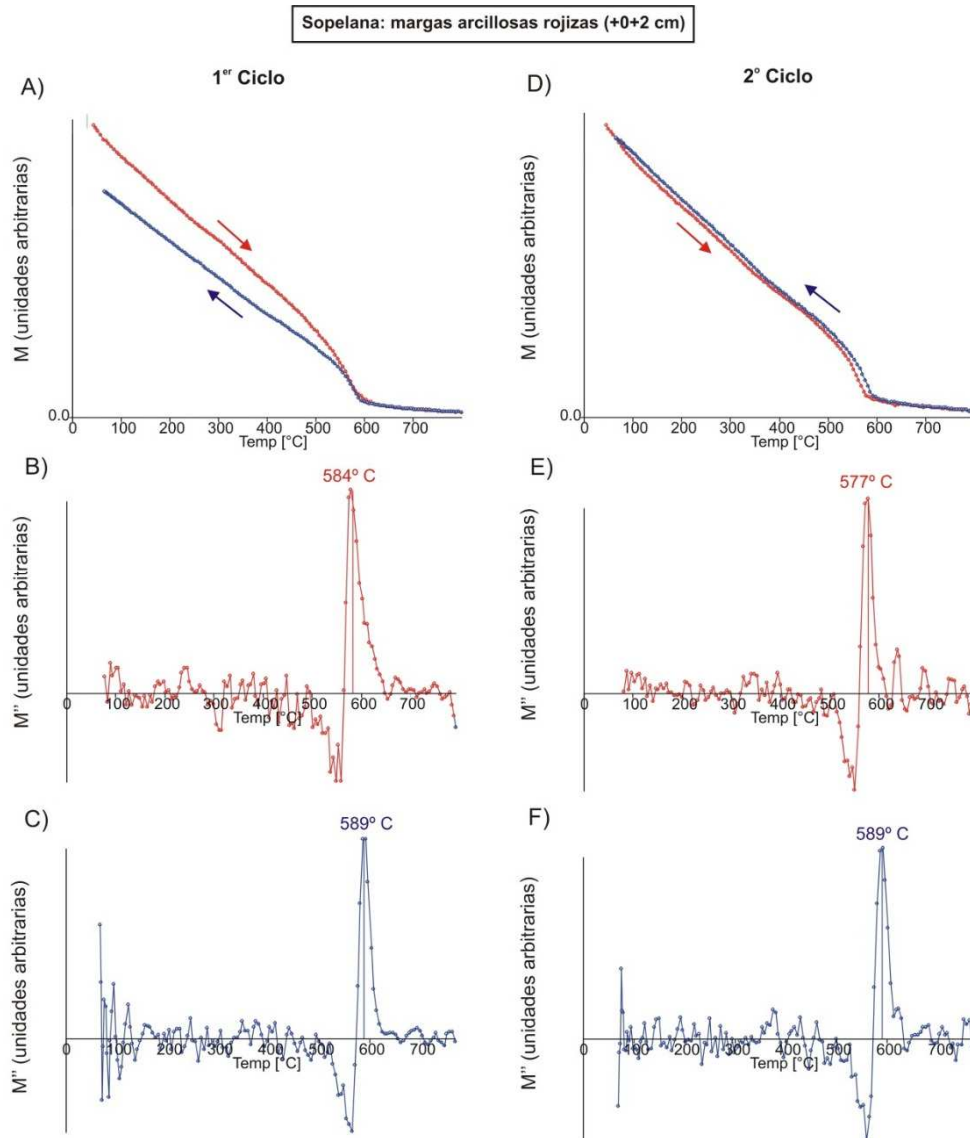


Figura 5.1.4.6. Curvas termomagnéticas para la muestra de margas arcillosas rojizas (+0+2 cm) de Sopelana, $H = 1$ T. A) Primer ciclo de calentamiento-enfriamiento. B) Segunda derivada y temperatura de Curie de la 1ª curva de calentamiento (tras efectuar media móvil de 3 puntos). C) Segunda derivada y temperatura de Curie de la 1ª curva de enfriamiento (tras efectuar media móvil de 3 puntos). D) Segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento. E) Segunda derivada y temperatura de Curie de la 2ª curva de calentamiento (tras efectuar media móvil de 3 puntos). F) Segunda derivada y temperatura de Curie de la 2ª curva de enfriamiento (tras efectuar media móvil de 3 puntos).

Se realizó el mismo experimento para la muestra situada en +16+18 cm, correspondiente a la mitad de la capa de margas arcillosas oscuras del principio del Daniense; esta muestra es la que presenta un mayor valor de IRM_{500mT} (ver Figura 5.1.4.1). Los resultados aparecen en la Figura 5.1.4.7. El comportamiento es también ligeramente irreversible, con imanaciones algo inferiores en el ciclo de enfriamiento. Pero en esta muestra la influencia dominante corresponde a la fracción paramagnética, como demuestra la forma de las curvas (para un mineral paramagnético, como las arcillas, la susceptibilidad y la imanación inducida presentan una dependencia de la temperatura proporcional a $1/T$). No se obtiene información sobre las fases ferromagnéticas presentes en la muestra, aunque el comportamiento de la curva de IRM, muy similar al de

la muestra de margas arcillosas rojizas, apunta a que se trate también de magnetita o magnetita con sustitución catiónica. También se realizaron experimentos termomagnéticos en la muestra de margas arcillosas situada en +10+12 cm, obteniéndose resultados idénticos a los de la muestra en +16+18, por lo que no se recogen aquí.

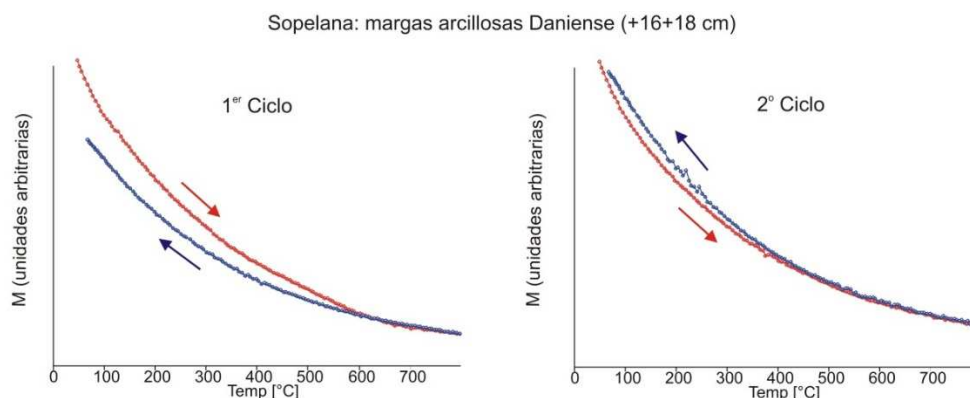


Figura 5.1.4.7. Curvas termomagnéticas para una muestra de margas arcillosas oscuras (+16+18 cm), con $H = 1$ T. Izquierda, primer ciclo de calentamiento/enfriamiento. Derecha, segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento.

Interpretación de los resultados y discusión

La primera conclusión importante que se extrae de los resultados expuestos es que en Sopelana no se observan con claridad las características magnéticas distintivas de la lámina de impacto, a saber, un aumento brusco y prácticamente puntual de alrededor de un orden de magnitud en la susceptibilidad y la IRM_{500mT} , y una caída asociada en la coercitividad de la remanencia. En las secciones donde se ha preservado la lámina de impacto del límite K-T, ya sea de forma excepcionalmente buena como en Agost y Caravaca, ya sea en forma de restos irregulares como en Zumaya, estas características magnéticas tan evidentes se deben a la presencia de fases meteoríticas originales (espinelas ricas en Mg, Ni, etc.) y alteradas (microesférulas de Fe-O). La mera observación en campo ya indica que en Sopelana no se ha conservado bien la lámina de impacto, pero al existir en los primeros centímetros de margas arcillosas tanto una anomalía de iridio como diversas anomalías geoquímicas e isotópicas, además de algunas microesférulas irregulares y dispersas y algunas espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, existía en principio la posibilidad de que hubiesen quedado restos de la lámina de impacto diluidos en la base de las arcillas. Los datos magnéticos indican que estos restos deben ser tan escasos que su señal magnética no es observable. La única diferencia que se ha encontrado entre la muestra de margas arcillosas rojizas y el resto de margas arcillosas es una mayor influencia de las fases ferromagnéticas en las curvas termomagnéticas de las margas arcillosas rojizas y una temperatura de Curie más clara y correspondiente a la magnetita. Esto, aunque podría ser compatible con la presencia de bajas cantidades de espinelas meteoríticas, no es suficiente para establecer una clara distinción entre las muestras: todos los demás parámetros indican que todas las margas arcillosas son muy similares entre sí.

Parece, por tanto, que no se detecta magnéticamente con claridad la lámina de impacto en la base de las margas arcillosas del límite K-T. Surge entonces otra duda, derivada del hecho de que la anomalía de iridio de Sopelana no consiste en un pico discreto, sino en dos picos en los primeros 10 cm de las margas arcillosas (Rocchia et al. 1988; Martínez-Ruiz, 1994). Esta estructura de la anomalía de iridio indica, con toda probabilidad, que los materiales de la lámina de impacto original han sido redistribuidos estratigráficamente mediante difusión química, redeposición, bioturbación, etc., durante los procesos de alteración de la sección.

¿Sería posible que las fases meteoríticas responsables de las características magnéticas de la lámina de impacto de otras secciones hayan sido redistribuidas mecánicamente y no estén confinadas a una lámina de impacto discreta y bien definida, sino que aparezcan dispersas en el conjunto de las margas arcillosas de Sopelana, y que las fases magnéticas detectadas en estas margas arcillosas sean por tanto originalmente meteoríticas? A favor de esta hipótesis está que todas las muestras de margas arcillosas están dominadas por una fase de baja coercitividad compatible con la presencia de magnetita y quizá de magnetitas con sustitución catiónica, y además son todas muy similares entre sí. No obstante, los valores de H_{cr} en las margas arcillosas son del orden de 30 mT, claramente superiores a los típicos de la fase de baja coercitividad en la lámina de impacto bien preservada, lo que indicaría que no se trata de las mismas fases. En la Figura 5.1.4.8 se han representado los datos de IRM_{500mT} de este trabajo junto con la abundancia de iridio y el contenido en hierro (estandarizado a Fe_2O_3 a efectos de normalización de los análisis de elementos mayoritarios) obtenidos por Martínez-Ruiz (1994) en la misma sección.

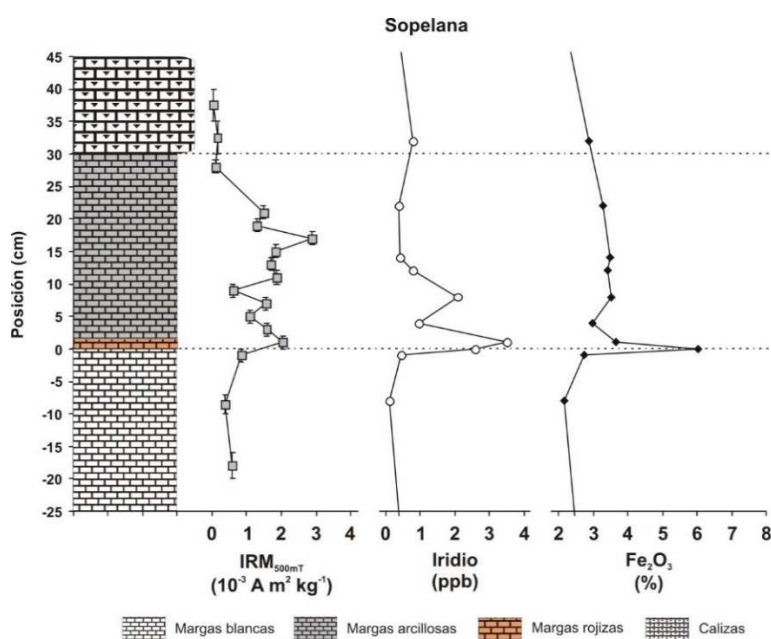


Figura 5.1.4.8. Gráfica conjunta de IRM_{500mT} y abundancias de iridio y hierro según Martínez-Ruiz (1994).

Los dos primeros picos de la IRM en la base de las margas arcillosas (muestras en +0+2 cm y +6+8 cm) coinciden aproximadamente con los dos picos de iridio (en 0 y +8 cm) y su intensidad relativa es coherente, lo que aparentemente reforzaría la hipótesis mencionada. No obstante, a partir de los 10 cm el iridio decae rápidamente, mientras que los valores de IRM permanecen elevados hasta los 22 cm, lo que iría en contra de la hipótesis. De hecho, el pico más intenso de IRM (en +16+18 cm) no coincide con un pico equivalente de iridio, si bien es cierto que justo en ese nivel Martínez Ruiz (1994) no analizó el contenido en iridio. Otro argumento en contra de la hipótesis es que las anomalías de iridio son siempre mucho más amplias que las anomalías de espinelas meteoríticas, y no digamos ya de otras fases más grandes como las microkrystitas (Robín et al., 1991). Además, es difícil creer que las fases meteoríticas magnéticas, inicialmente depositadas en una capa de pocos milímetros, pudieran seguir detectándose magnéticamente después de ser redistribuidas en una capa de 22 cm de espesor. Lo esperable en ese caso sería que, al diluirse su concentración en la matriz de materiales sedimentarios terrestres, su señal magnética quedase completamente superada por la de los materiales de la matriz. Para hacernos una idea de esto, tomemos el caso de Agost, Caravaca o Zumaya, donde el pico de IRM asociado a la lámina de impacto supone un aumento de 35, 67 y 16 veces los valores típicos de las arcillas o margas arcillosas de la base del Daniense en cada sección, respectivamente. Es decir, el pico de IRM de la lámina de impacto está 1-2 órdenes de magnitud por

encima de los valores de las arcillas danienses. Puesto que los valores de IRM están normalizados por la masa total de la muestra, si las fases magnéticas meteoríticas se diluyeran 2-3 órdenes de magnitud en material terrestre, su señal magnética quedaría completamente superada por la de dicho material terrestre y ya no serían observables las características distintivas del material de la lámina de impacto. Suponiendo un espesor máximo de 3 mm para la lámina de impacto original de Sopelana, y suponiendo que todo el material de esa lámina se mezclase sin alterarse con material terrestre de una capa de margas arcillosas de 22 cm de espesor, se obtendría una dilución de $220/3 \sim 70$ veces. Asignando un valor de $\sim 4000 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ a la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ de la lámina de impacto (valor similar al hallado en Zumaya y algo superior a los de Agost y Caravaca), al diluir el material en 22 cm de margas arcillosas, se obtendría un valor reducido aproximado de $57 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, mucho menor que el valor medio de la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ que realmente se observa en las margas arcillosas de Sopelana ($\sim 1630 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Razonando en sentido inverso, si se admitiera la hipótesis de que los valores elevados de la IRM de las margas arcillosas de Sopelana se deben a la presencia del material de una lámina de impacto retrabajada, y puesto que se habrían diluido unas 70 veces, el valor inicial de la lámina de impacto antes de ser alterada debería haber sido $\sim 114000 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, unas 30 veces más alto que los valores hallados en Agost, Caravaca y Zumaya. Esto resulta muy poco plausible, por lo que se debe concluir que la lámina de impacto de Sopelana y sus fases magnéticas características han sido alteradas y retrabajadas hasta el punto de que su señal magnética ha sido completamente obliterada.

Una vez descartada la posibilidad anterior hay que preguntarse qué otro mecanismo ha podido hacer que la capa de margas arcillosas de la base del Daniense sea rica en magnetita. Una posibilidad es que las condiciones durante la diagénesis temprana del sedimento se tornasen reductoras después del límite K-T. Las condiciones reductoras promueven la removilización del hierro que se halla en los sedimentos fijado en fases minerales insolubles ricas en Fe^{3+} , pasando a Fe^{2+} soluble capaz de difundirse por el agua intersticial del sedimento. Este Fe^{2+} está entonces disponible para diversas reacciones, por ejemplo la biomineralización de magnetita. Además, las condiciones reductoras favorecen la preservación de cualquier magnetita detrítica, que por el contrario en condiciones oxidantes tiende a oxidarse (maghemitizarse) o a disolverse y reprecipitar en forma de óxidos de hierro con estados de oxidación más elevados (goethita, hematites), ya sea mediante reacciones inorgánicas o microbiológicas. Esta hipótesis es coherente, además, con los datos geoquímicos de la sección (Martínez-Ruiz, 1994), por ejemplo con la mayor abundancia de carbono orgánico total (TOC) en la base de las margas arcillosas (con una concentración 10-15 veces mayor que en las margas del Maastrichtiense terminal), con los patrones de abundancia de distintos elementos que se removilizan en condiciones reductoras (As, U, etc.) y también, posiblemente, con la propia anomalía de iridio, abundante en los primeros 10 cm de margas arcillosas (de modo similar al hierro, el Ir^{3+} reducido es soluble y puede difundirse por la columna de sedimento saturado en agua, mientras que la forma oxidada Ir^{4+} es insoluble y precipita; ver Goldberg et al., 1986). Recordemos además que en Zumaya, sección cercana y situada en la misma cuenca sedimentaria que Sopelana, también hay evidencias muy fuertes de condiciones reductoras justo después del límite K-T.

Volviendo a la Figura 5.1.4.8, se observa que el contenido en Fe presenta un pico en los primeros centímetros de margas arcillosas, en concreto en las margas arcillosas rojizas, como es de esperar por su mera coloración. Aunque éstas presentan un valor elevado de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$, hay valores aún mayores en los centímetros superiores, no parece existir una buena correlación entre el contenido en Fe y la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$. Esto nos indica que los óxidos de hierro que otorgan su color a las margas arcillosas rojizas no son ferromagnéticos, sino paramagnéticos, o bien tienen un grado de cristalinidad muy bajo. Esto es típico en óxidos y oxihidróxidos de hierro producidos por múltiples mecanismos, incluidas la alteración postdeposicional y la meteorización (Cornell y Schwertmann, 2003).

En cuanto a la interpretación paleoambiental de la variación estratigráfica de los parámetros magnéticos, existe una correlación negativa general entre la susceptibilidad y el contenido en carbonatos, siendo esto típico en sedimentos en los que la susceptibilidad está controlada por la fracción terrígena (abundante en paramagnéticos y ferromagnéticos) y su proporción respecto a los carbonatos (diamagnéticos). Esta correlación no se da para las variaciones de mayor frecuencia de la susceptibilidad (y la IRM) dentro de la capa de margas arcillosas, que no se reflejan en el contenido en carbonatos. El Maastrichtiense terminal presenta un contenido en carbonatos superior y una susceptibilidad inferior que las margas arcillosas del Daniense, mientras que en las calizas danienses se recuperan valores elevados del contenido en carbonatos (y bajos de susceptibilidad). Estos valores son mayores (y menores, respectivamente) que los típicos del Maastrichtiense terminal. Como el muestreo efectuado para el presente trabajo no fue muy amplio, estratigráficamente hablando, sino que estuvo concentrado en torno al límite K-T, se puede hacer uso de todos los datos disponibles de carbonatos de Martínez-Ruiz (1994). En la Figura 5.1.4.9 se representan la susceptibilidad magnética y la fracción no carbonatada, apreciándose su correlación general en la zona de muestreo común. Se observa que el contenido en carbonatos es bajo durante todo el Daniense basal hasta aproximadamente 35 cm por encima del límite K-T, comportamiento que se refleja también en la susceptibilidad magnética, que es alta en este intervalo. Por encima de los 35 cm se vuelven a tener valores elevados de contenido en carbonatos, siendo el nuevo valor de fondo (valor medio promediando las fluctuaciones de alta frecuencia) considerablemente mayor que el del Maastrichtiense terminal. Esto es muy similar a lo detectado en Zumaya. Teniendo en cuenta las tasas de sedimentación compacta de Mary et al. (1991) de 0.7 cm/ka para el Daniense, ese intervalo de 35 cm con bajo contenido en carbonatos equivaldría a unos 50 ka. Esta cifra debe tomarse como una mera aproximación, dado el carácter grosero de las tasas de sedimentación (calculadas como promedio para intervalos estratigráficos grandes) y teniendo en cuenta también la posible incompletitud de la base del Daniense en Sopelana. En cualquier caso, nuestros datos, complementados con los de Martínez-Ruiz (1994), indican que la producción de carbonatos en Sopelana se desplomó en el límite K-T y no se recuperó hasta pasados al menos 50 ka, y que los nuevos valores de carbonatos del Daniense superaron a los del Maastrichtiense terminal.

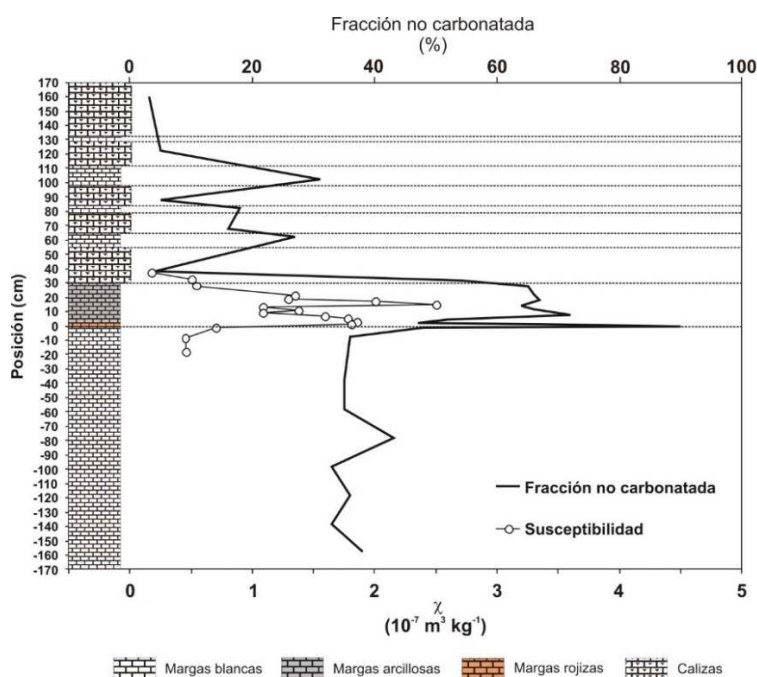


Figura 5.1.4.9. Datos de susceptibilidad y del porcentaje de la fracción no carbonatada (Martínez-Ruiz, 1994) de Sopelana.

5.2. EL KEF

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La variación estratigráfica en El Kef-1 de los cuatro parámetros magnéticos usuales (susceptibilidad o χ , IRM_{500mT} , coercitividad de la remanencia o H_{cr} , y S_{100mT}) aparece recogida en la Figura 5.2.1 y los valores numéricos se pueden consultar en la Tabla A.1.5 del Apéndice A.1. En la posición correspondiente a la lámina de impacto (muestra KEF1+0+1 cm, posición media en +0.5 cm) aparecen dos valores para cada parámetro, uno con símbolos iguales al del resto de muestras (negros o blancos, según el parámetro) y el otro con los símbolos en rojo. Los símbolos negros/blancos en esa posición corresponden al conjunto del material de la muestra en +0.5 cm, que incluye algo de material rojizo junto con una matriz de arcilla oscura gris-verdosa. Los símbolos rojos corresponden a un extracto del material rojizo de la lámina de impacto, separado de la arcilla gris-verdosa manualmente en el laboratorio con herramientas de plástico y por tanto no magnéticas.

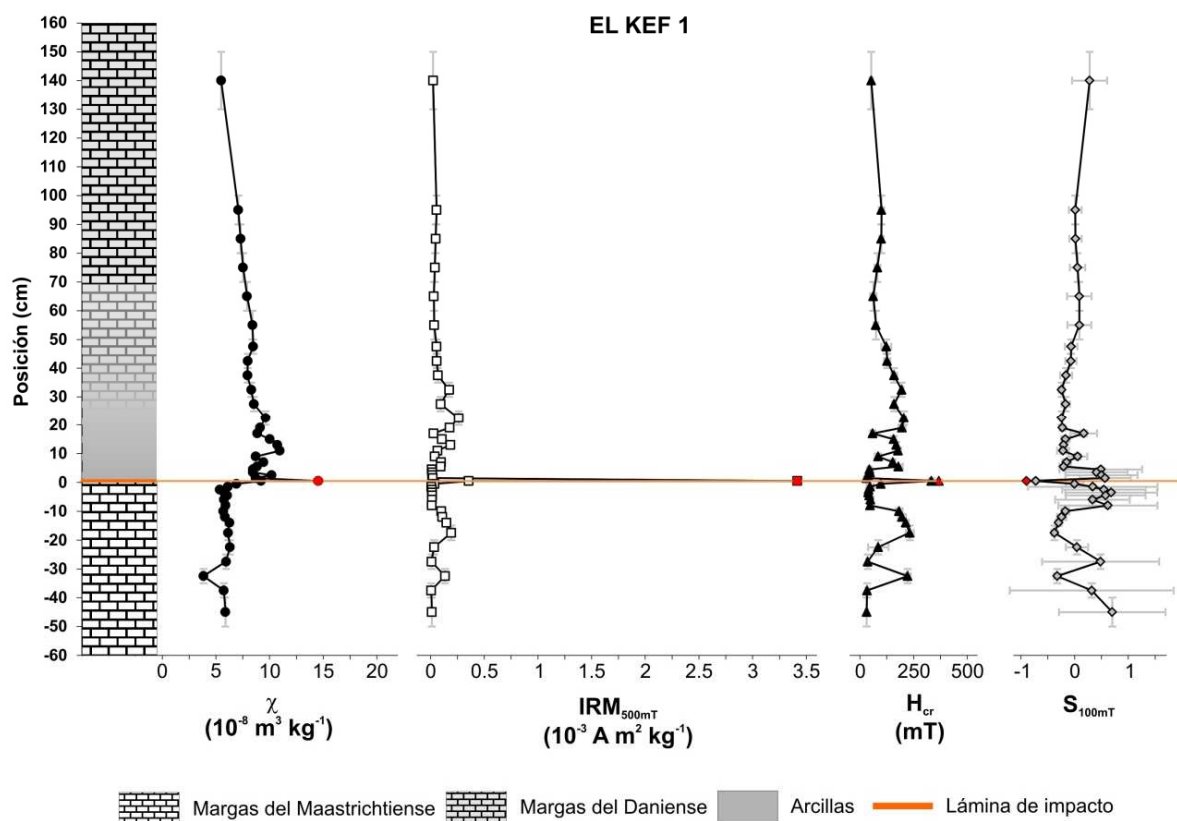


Figura 5.2.1. Variación estratigráfica de parámetros magnéticos en El Kef-1. Los símbolos rojos corresponden a un extracto del material rojizo de la lámina de impacto.

Se observa que la lámina de impacto (material rojizo) está asociada a un incremento muy significativo tanto de la susceptibilidad como de la IRM_{500mT} , indicando una abundancia anómalamente elevada de material ferromagnético. Además, la lámina de impacto presenta valores extremadamente elevados de H_{cr} (368 mT), y valores muy bajos y negativos de S_{100mT} (-0.98), de donde se deduce que ese abundante material ferromagnético está completamente dominado por fases de muy alta coercitividad. La Figura 5.2.2 es una ampliación centrada en la lámina de impacto.

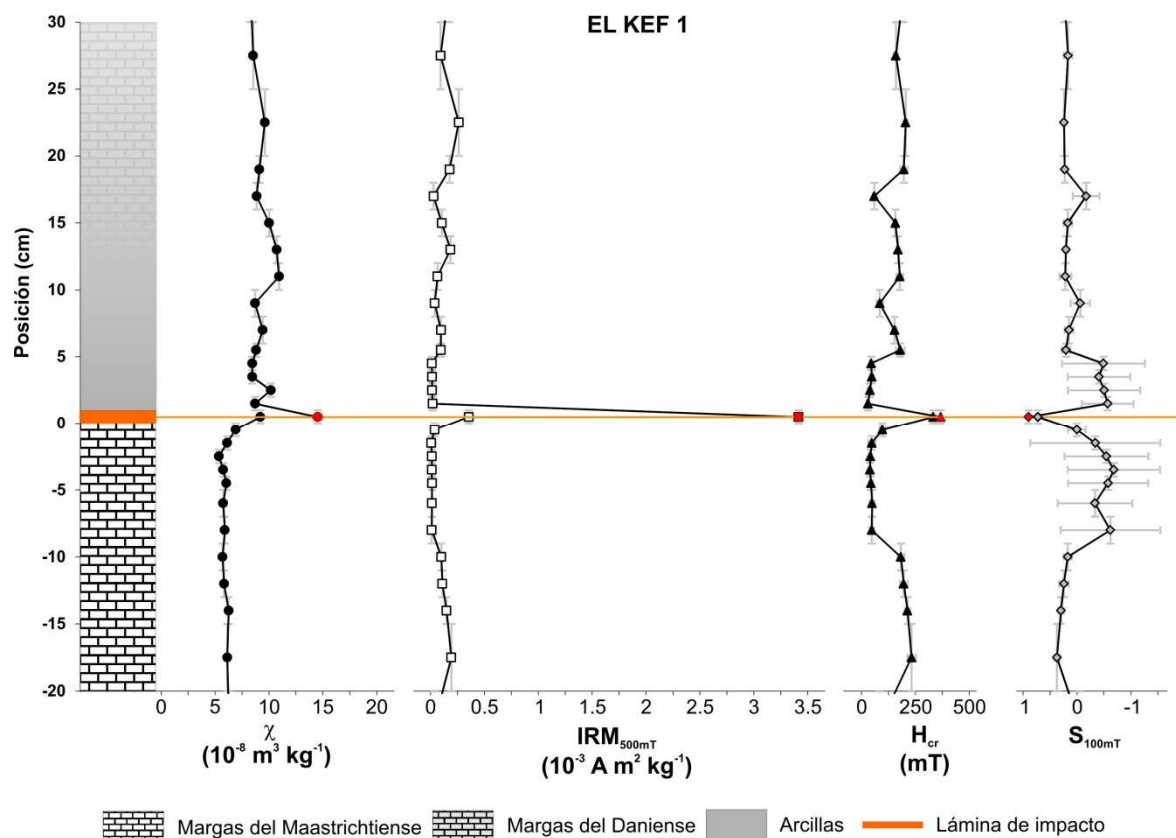


Figura 5.2.2. Parámetros magnéticos en El Kef-1, ampliación centrada en la lámina de impacto. Los símbolos rojos corresponden a un extracto del material rojizo de la lámina de impacto.

También se aprecia que hay otras muestras a lo largo de la sección que presentan valores muy elevados de H_{cr} . Esto se ve mejor si eliminamos de la gráfica los valores anómalos de la lámina de impacto, como se ha hecho en la Figura 5.2.3. Tanto en el Maastrichtiense terminal como en los primeros ~50 cm del Daniense basal los parámetros magnéticos fluctúan mucho; los picos de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ están correlacionados positivamente con picos de H_{cr} , y a su vez ambos correlacionan negativamente con $S_{100\text{mT}}$. Los máximos relativos de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ están asociados a valores muy elevados de H_{cr} , lo que indica incrementos esporádicos e importantes en la abundancia de minerales ferromagnéticos de alta coercitividad. Precizando, se aprecian dos máximos relativos de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr} en el Maastrichtiense terminal (centrados en -30/-35 y -17/-9 cm) y otros tres en el Daniense basal (en +5/+6, +11/+15 y +19/+47 cm, de espesor creciente). El máximo del Maastrichtiense en -30/-35 cm corresponde a uno de los niveles con nódulos rojizos con núcleo de yeso mencionados en la descripción de la sección (Apartado 4.2.5). Otro de estos niveles aparecía en -9/-11 cm, correspondiente a la parte superior del máximo encontrado entre -17 y -9 cm. Aunque en el Daniense no se hallaron niveles con nódulos bien definidos, sí se encontraron trazas dispersas de material rojizo. Esta concordancia parece indicar que los valores elevados de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr} de estos máximos se deben a la presencia del citado material rojizo y que la fracción ferromagnética de éste se encuentra dominada por minerales de alta coercitividad. Hay que mencionar no obstante que los valores, tanto de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ como de H_{cr} , de estos máximos relativos son claramente inferiores a los del material rojo de la lámina de impacto, especialmente en el caso de la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$.

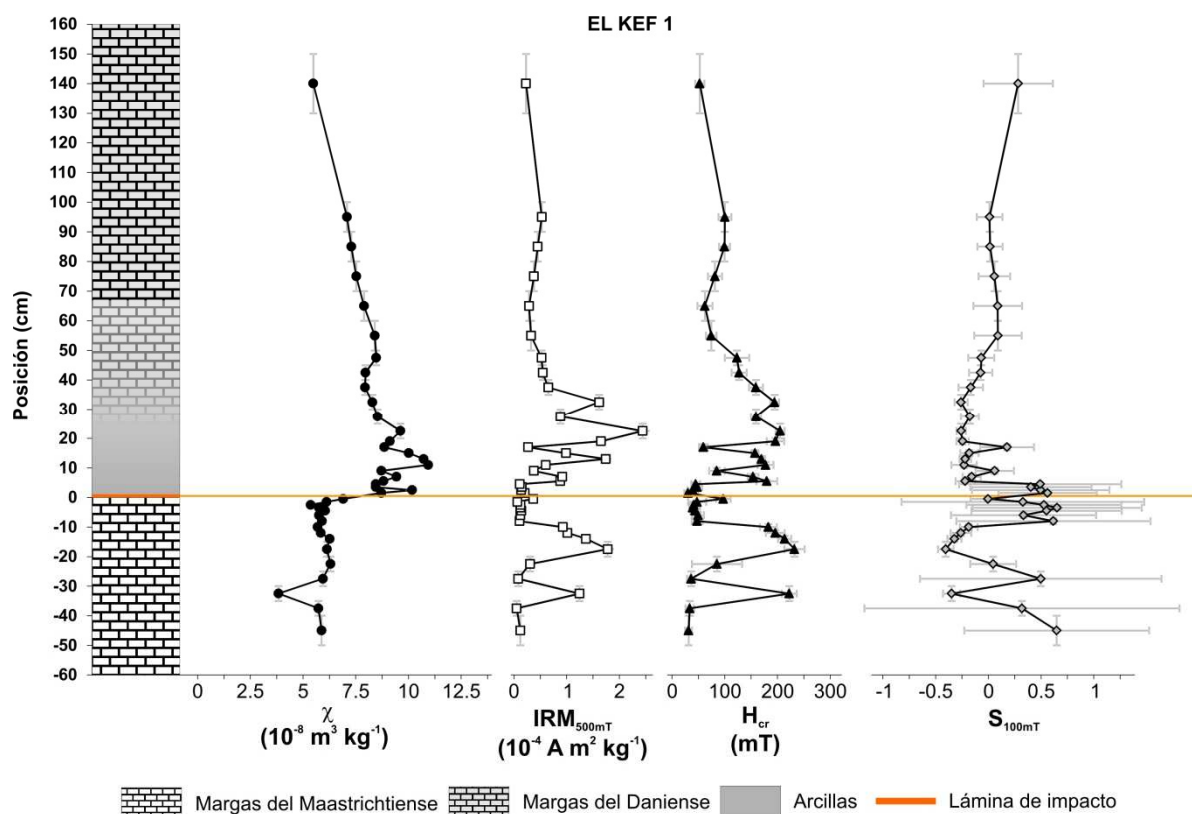


Figura 5.2.3. Parámetros magnéticos en El Kef-1 después de eliminar los valores elevados de la lámina de impacto, para una mejor apreciación de las variaciones estratigráficas paleoambientales.

Las Figuras 5.2.4, 5.2.5 y 5.2.6 son similares a las anteriores pero muestran los resultados para las muestras de El Kef-2 (para los valores numéricos consultar la Tabla A.1.6 del Apéndice A.1). En este caso, en el límite K-T aparecía bien definida la lámina de impacto rojiza empaquetada entre sendas láminas de yeso autigénico, como se representa en la Figura 5.2.5. De nuevo aparecen, para cada parámetro, dos valores en la posición de la lámina de impacto: con símbolos iguales al resto de muestras, los valores para la muestra total de yeso y material rojo; con símbolos rojos, los valores para un extracto de material rojo exclusivamente, separado mecánicamente del yeso en el laboratorio con herramientas no magnéticas. En El Kef-2 se repite el mismo patrón que en El Kef-1: el material rojo de la lámina de impacto presenta valores muy elevados de susceptibilidad, IRM_{500mT} y coercitividad de la remanencia, así como valores muy bajos y negativos de S_{100mT} . Esto indica una abundancia anómala de material ferromagnético de muy alta coercitividad en la lámina de impacto.

Además, vuelven a aparecer fluctuaciones esporádicas en los valores de los parámetros, que se aprecian mejor si eliminamos de la gráfica los valores anómalos de la lámina de impacto (Figura 5.2.6). Se observan máximos relativos de IRM_{500mT} correlacionados positivamente con picos de H_{cr} y negativamente con S_{100mT} . Estos máximos, indicativos de la presencia abundante de material ferromagnético de alta coercitividad, aparecen en -30/-40 cm, -13/-9 cm (Maastrichtiense), +4.5 cm, +10 cm, +14 cm, +22/+45 cm (Daniense). En estos niveles, los valores de coercitividad de la remanencia son algo inferiores a los de la lámina de impacto, y la IRM_{500mT} , aun siendo mayor que en otras muestras, es sensiblemente inferior a la de la lámina de impacto, igual que ocurría en El Kef-1. En El Kef-2, el nivel situado en +14 cm corresponde a los nódulos de material rojizo mencionados en la descripción de la sección.

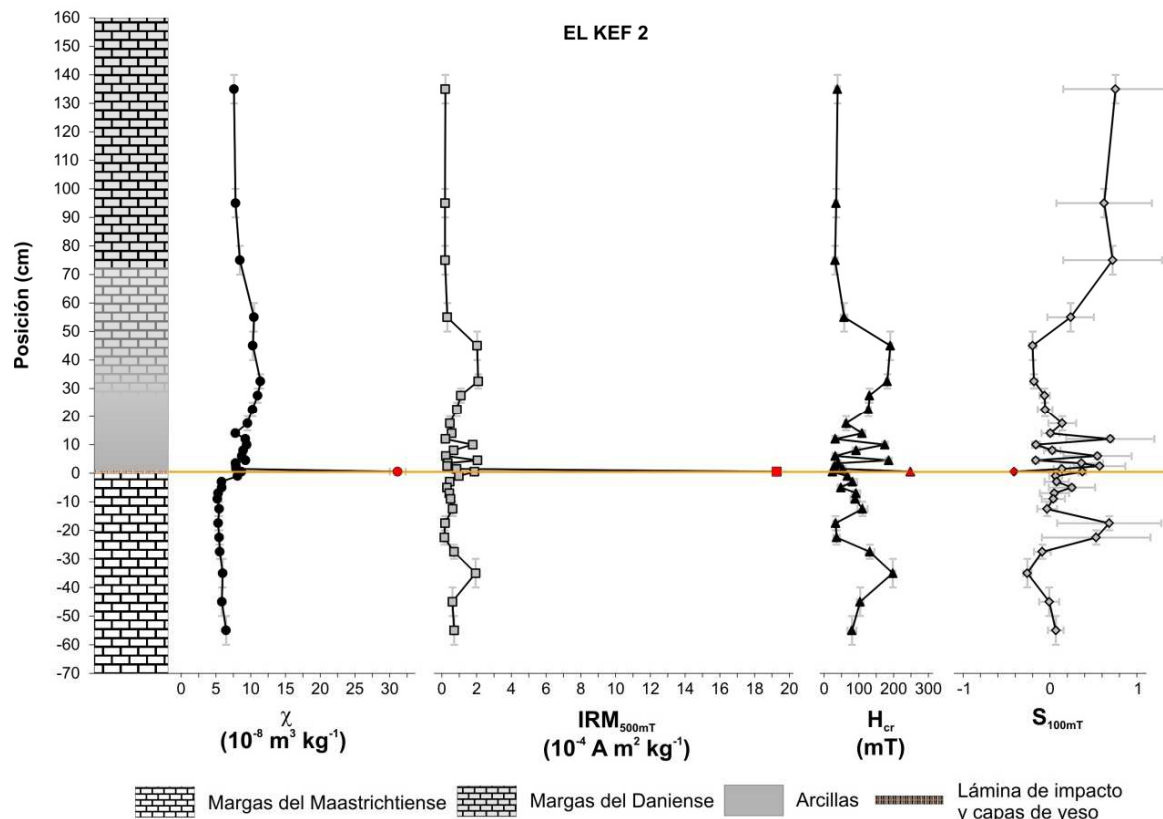


Figura 5.2.4. Variación estratigráfica de parámetros magnéticos en El Kef-2. Los símbolos rojos corresponden al material de la lámina de impacto comprendido entre las dos láminas de yeso autigénico.

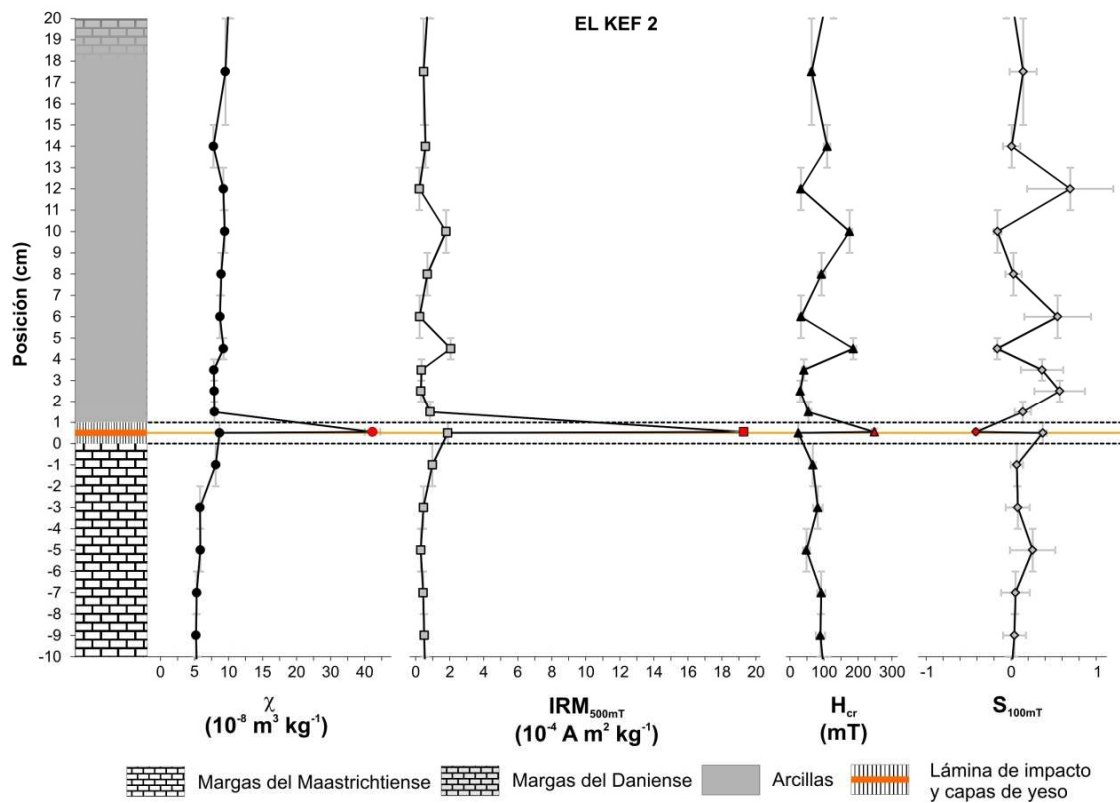


Figura 5.2.5. Parámetros magnéticos de El Kef-2, ampliación centrada en la lámina de impacto. Los símbolos rojos corresponden al material de la lámina de impacto comprendido entre las dos láminas de yeso autigénico.

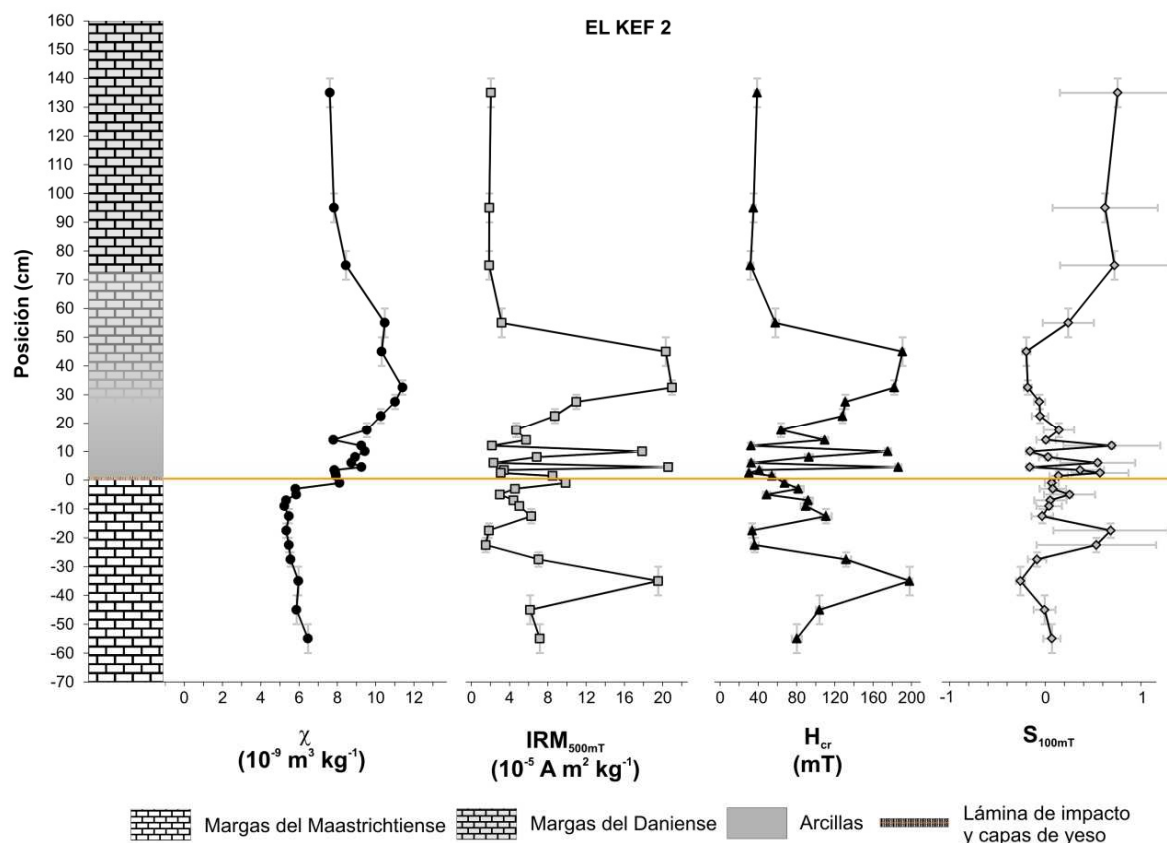


Figura 5.2.6. Parámetros magnéticos en El Kef-2 después de eliminar los valores elevados de la lámina de impacto, para una mejor apreciación de las variaciones estratigráficas paleoambientales.

Un hecho reseñable es la estrecha coincidencia de las posiciones estratigráficas de los máximos relativos de ambos cortes, El Kef-1 y El Kef-2. Esto parece indicar que la presencia de material de alta coercitividad en estos niveles del Maastrichtiense terminal y del Daniense basal no se debe meramente a efectos de alteración de los materiales de la sección debidos a la meteorización (*weathering*). Estos niveles con máximos relativos de IRM_{500mT} y H_{cr} parecen tener una continuidad lateral de al menos ~10 m (separación entre El Kef-1 y El Kef-2) y por tanto parece que reflejan características originales de los sedimentos, bien sean primarias o post-deposicionales durante su diagénesis, pero no parece plausible que se deban a alteración por meteorización causada por la exposición reciente de los materiales a la atmósfera y las aguas superficiales, al menos no exclusivamente, ya que esta alteración sería mucho más irregular.

Corrección por contenido en carbonatos

Las Figuras 5.2.7 y 5.2.9 presentan los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} (ambos se normalizan por la masa, a diferencia de H_{cr} y S_{100mT}) una vez corregidos por el contenido en carbonatos, así como la fracción no carbonatada, tanto para El Kef-1 como para El Kef-2. Las Figuras 5.2.8 y 5.2.10 recogen los mismos datos, pero habiendo eliminado de las gráficas los valores de las muestras de la lámina de impacto, para poder visualizar mejor las variaciones en el resto de muestras. Esta corrección por el contenido en carbonatos se ha hecho utilizando los datos de carbonatos publicados por Adatte et al. (2002); puesto que los muestreos de ambos trabajos no son completamente coincidentes, se han interpolado los datos de Adatte et al. (2002) cuando ha sido necesario, y se han extrapolado mediante valores constantes para las muestras de nuestro trabajo situadas fuera de los límites del muestreo de los anteriores autores. El resultado principal es que el pico magnético de la lámina de impacto permanece y por tanto no se debe a la brusca caída del contenido

en carbonatos asociada a dicha lámina, sino a cambios importantes en la mineralogía magnética, ya evidenciados por los cambios detectados en H_{cr} y S_{100mT} .

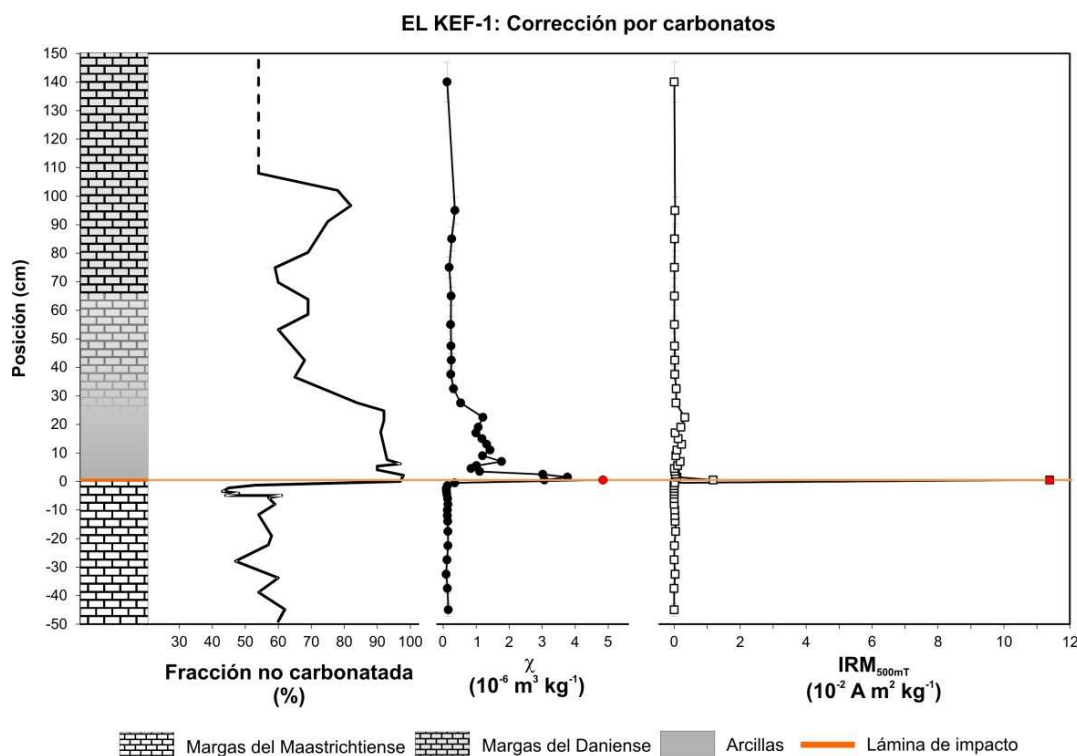


Figura 5.2.7. Corrección por carbonatos para El Kef-1. Datos del contenido en carbonatos extraídos de Adatte et al. (2002).

Igualmente se observa en las gráficas anteriores que las fluctuaciones de alta frecuencia más importantes de IRM_{500mT} y susceptibilidad que ya se apreciaban en los datos no corregidos no desaparecen cuando se efectúa la corrección por carbonatos. Esto confirma que dichas fluctuaciones no se deben a variaciones en el cociente terrígenos/carbonatos, sino a cambios en la propia fracción ferromagnética, como indicaban los cambios asociados de la coercitividad y el S_{100mT} .

En los datos no corregidos se apreciaban incrementos de susceptibilidad magnética en los primeros decímetros del Daniense, disminuyendo después los valores de modo progresivo hasta alcanzar valores comparables a los maastrichtienses 90-100 cm por encima del límite K-T. Este comportamiento sí se ve modificado cuando se efectúa la corrección por carbonatos. Aunque después de la corrección persiste un aumento de la susceptibilidad en los primeros 30 cm del Daniense (tanto en Kef-1 como en Kef-2), este aumento es mucho más restringido que el que se observaba en los datos sin corregir, donde alcanzaba una extensión del orden de 70-100 cm. Parece entonces que el comportamiento general de la susceptibilidad correlaciona positivamente con la importancia de la fracción no carbonatada, es decir con la fracción de terrígenos del sedimento, que está típicamente dominada por materiales paramagnéticos (arcillas principalmente) de origen continental. Los otros parámetros magnéticos (y probablemente también la susceptibilidad en los primeros decímetros del Daniense), por el contrario, están dominados por la fracción ferromagnética del sedimento, y ésta no parece correlacionar completamente con la abundancia de la fracción de terrígenos. Esto es un indicio de que hay factores probablemente diagenéticos (post-deposicionales) que controlan las fluctuaciones observadas en la abundancia de material ferromagnético de alta coercitividad a lo largo de la sección.

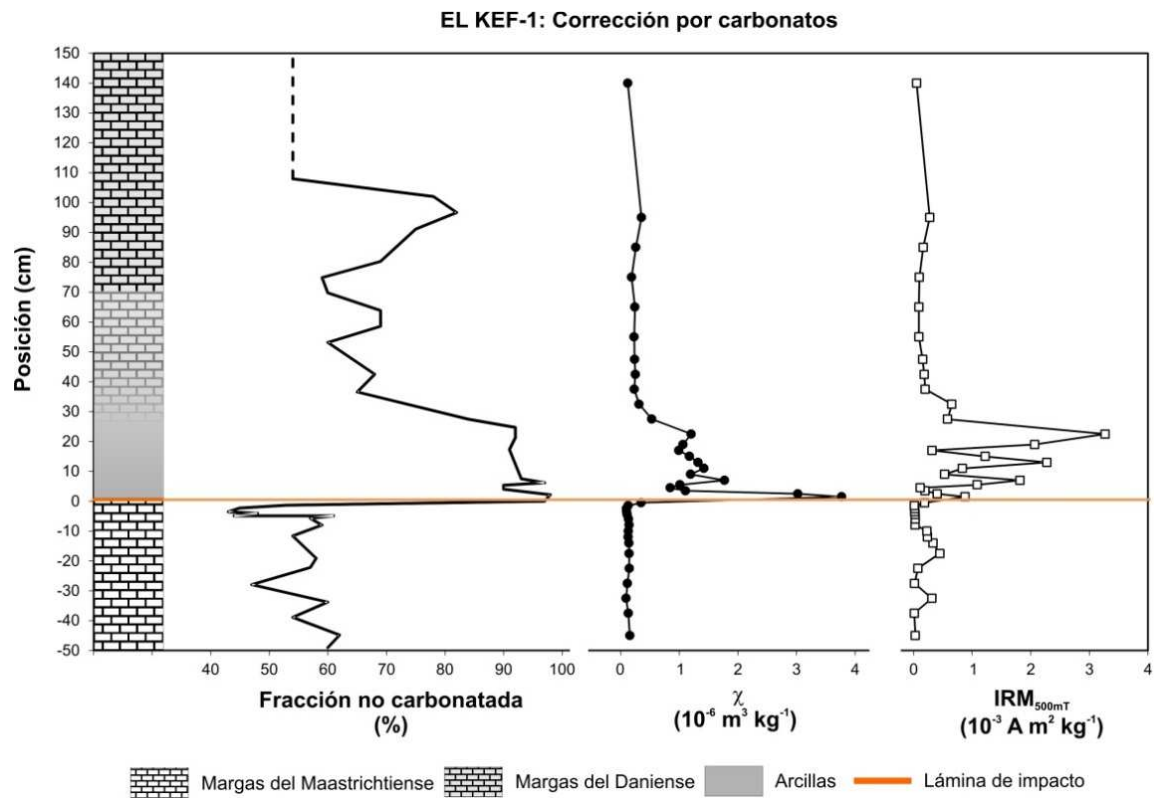


Figura 5.2.8. Corrección por carbonatos para El Kef-1 después de eliminar los datos de la lámina de impacto. Datos del contenido en carbonatos extraídos de Adatte et al. (2002).

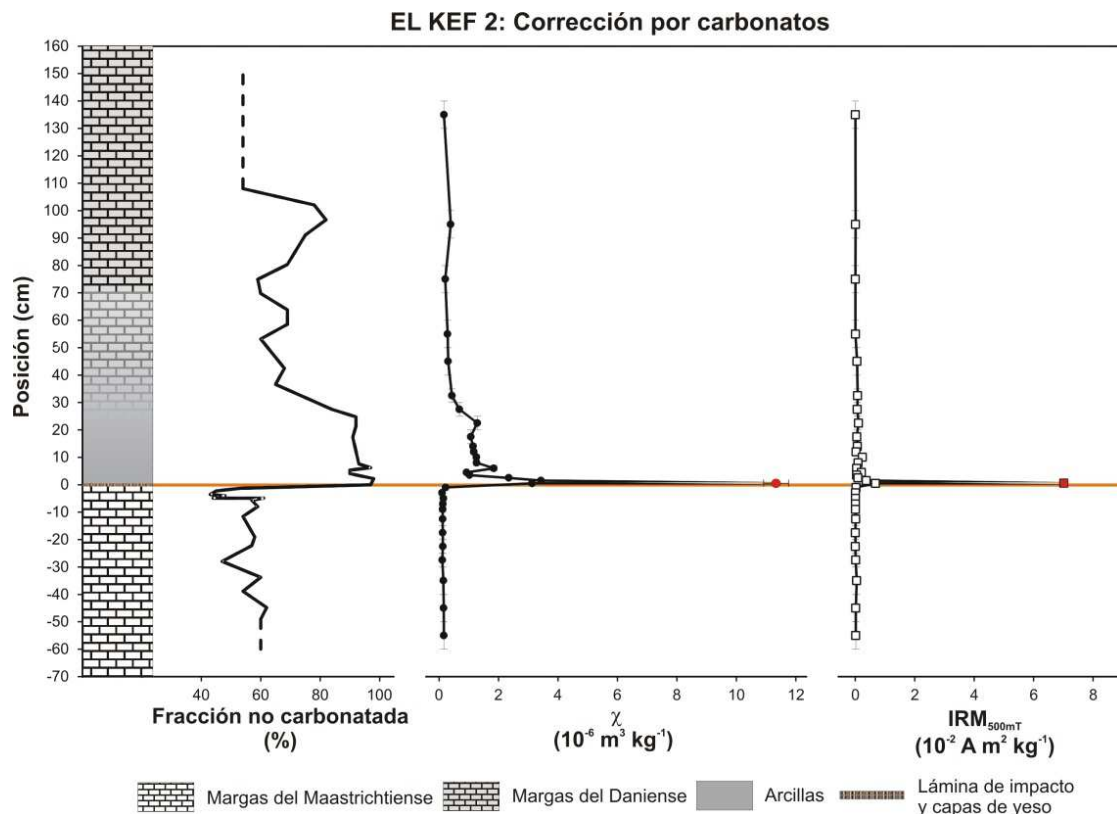


Figura 5.2.9. Corrección por carbonatos para El Kef-2. Datos del contenido en carbonatos extraídos de Adatte et al. (2002).

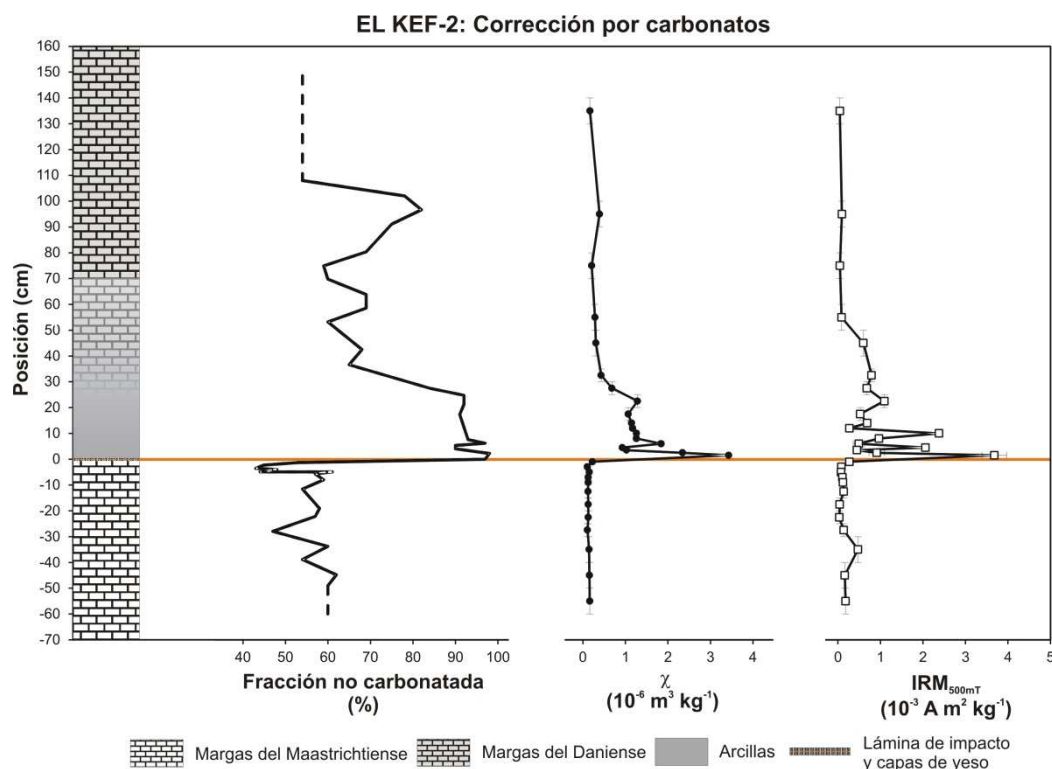


Figura 5.2.10. Corrección por carbonatos para El Kef-2 después de eliminar los datos de la lámina de impacto. Datos del contenido en carbonatos extraídos de Adatte et al. (2002).

Curvas de IRM: adquisición, relajación y desimantación térmica

Las Figuras 5.2.11 y 5.2.12 presentan las curvas normalizadas de IRM de las muestras de El Kef-1 y El Kef-2, medidas con un equipo *Coercivity Spectrometer* que permite alcanzar un campo aplicado máximo de 0.5 T. En lugar de representar las curvas de primera adquisición de la IRM, se ha preferido usar las curvas de imanación en sentido contrario (*DC back-demagnetization*), convenientemente invertidas y re-escaladas. Esto se ha hecho para uniformizar el estado inicial de las muestras a comparar. Adicionalmente, las muestras de los extractos rojos de la lámina de impacto en ambos cortes (El Kef-1 y 2) se midieron haciendo uso de un imanador de pulsos para la imanación de las muestras, alcanzando valores del campo magnético aplicado superiores a los 2 T (Figura 5.2.13). En este segundo caso sí se representan las curvas de primera adquisición de la IRM, así como su primera derivada.

En la Figura 5.2.11 se han repartido las muestras de El Kef-1 en 4 gráficas distintas, algo necesario para poder visualizar el comportamiento individual de cada muestra debido al alto nivel de ruido instrumental en la mayoría de las curvas, ruido que se debe a los relativamente bajos valores de imanación de las muestras. Por motivos de comparación, en las cuatro gráficas se han incluido las curvas de la muestra total de la lámina de impacto (Kef1+0+1VR, arcilla oscura más material rojo, representada con círculos verdes en la Figura 5.2.11) y de un extracto de material rojo de la lámina de impacto (Kef1+0+1R, representada con puntos rojos), que debido a su mayor intensidad son las que menos ruido presentan. En primer lugar, se observa que la lámina de impacto (muestra total y extracto rojo) tiene un espectro de coercitividads muy desplazado hacia valores altos, como ya indicaba el propio valor de H_{cr} . Ambas muestras se encuentran muy lejos de la saturación en el campo máximo accesible al *Coercivity Spectrometer* (0.5 T), e incluso siguen sin saturar por encima de los 2 T, como nos indican los experimentos con el imanador de pulsos (Figura 5.2.13). El resto de muestras de El Kef-1 pueden dividirse de modo laxo en dos grandes grupos: un grupo lo forman

las muestras cuya curva de IRM es parecida a la de la lámina de impacto, con aumentos prácticamente lineales (o incluso algo cóncavos hacia arriba) de la IRM en el rango de campos aplicado (0-0.5 T), es decir con espectros de coercitividades muy desplazados hacia campos altos; y un segundo grupo cuyas curvas presentan dos fases superpuestas, una de menor coercitividad que hace que la IRM aumente rápidamente entre 0 y 100-150 mT y luego parece saturarse, y otra de mayor coercitividad que hace que la IRM siga aumentando de modo aproximadamente lineal entre 100-150 y 500 mT. Ninguno de estos grupos alcanza la saturación en 500 mT. Si se examina con detalle qué muestras pertenecen a cada grupo se observa que las muestras dominadas por una sola fase de alta coercitividad son las de mayores valores de IRM_{500mT} (y por tanto sus curvas presentan menos ruido instrumental) y mayores valores de H_{cr} . Las muestras que presentan dos fases, una de baja y otra de alta coercitividad (de importancia relativa variable), son las que tienen menores valores de IRM_{500mT} y de H_{cr} . Por tanto, todas las muestras de El Kef-1 contienen una fracción ferromagnética de alta coercitividad que es completamente dominante en las muestras correspondientes a los picos de IRM_{500mT} y H_{cr} altas, y que es menos importante y coexiste con una fase de baja coercitividad en las muestras con IRM_{500mT} y H_{cr} bajas (Figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3).

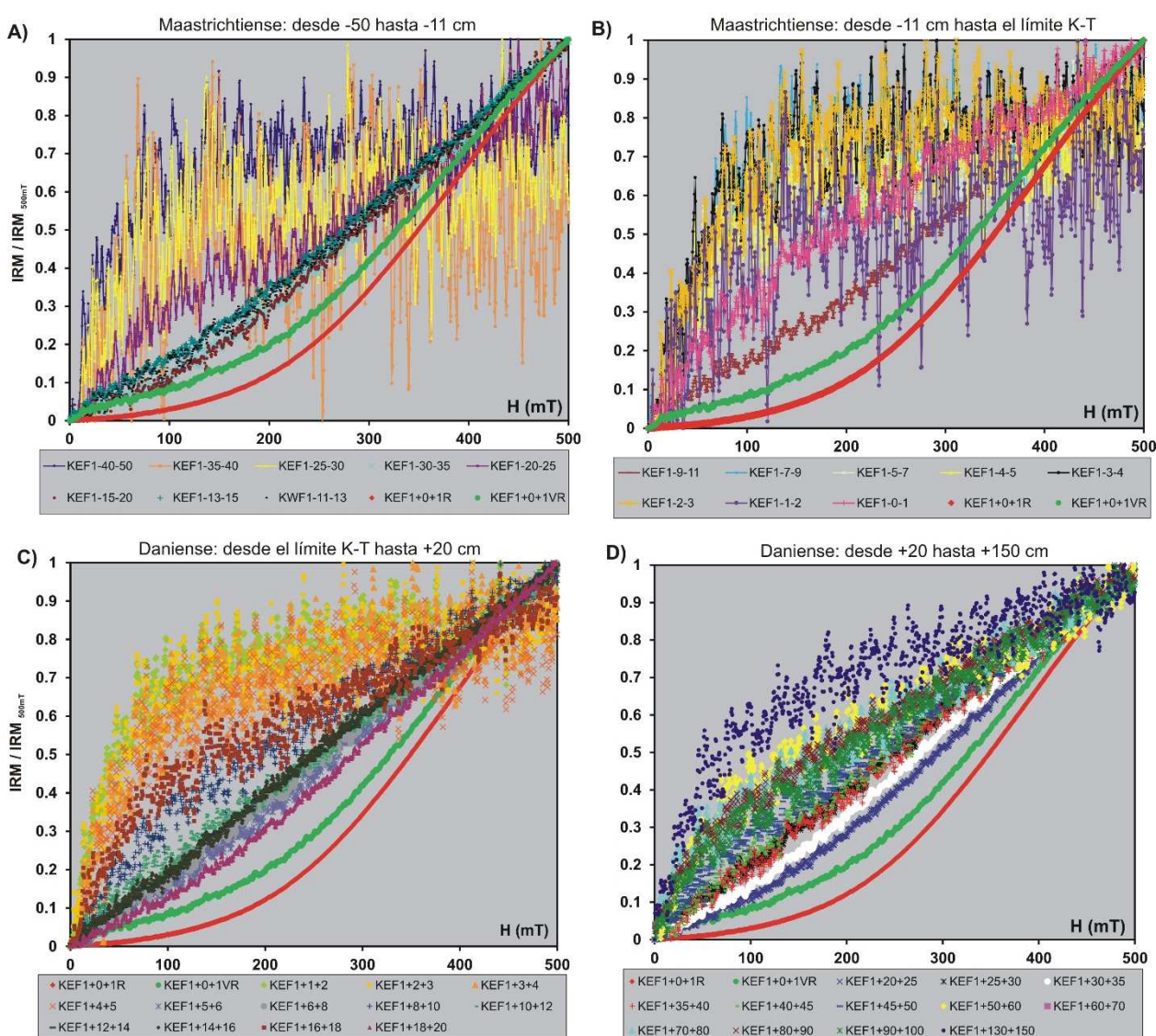


Figura 5.2.11. Curvas normalizadas de IRM (desimanación DC) de El Kef-1, medidas con el Coercivity Spectrometer. A) Muestras del Maastrichtiense entre -50 y -11 cm. B) Muestras del Maastrichtiense entre -11 cm y el límite K-T. C) Muestras del Daniense entre el límite K-T y +20 cm. D) Muestras del Daniense entre +20 y +150 cm. En todas las gráficas se han incluido la muestra total (KEF1+0+1VR) y el extracto de material rojizo (KEF1+0+1R) de la lámina de impacto.

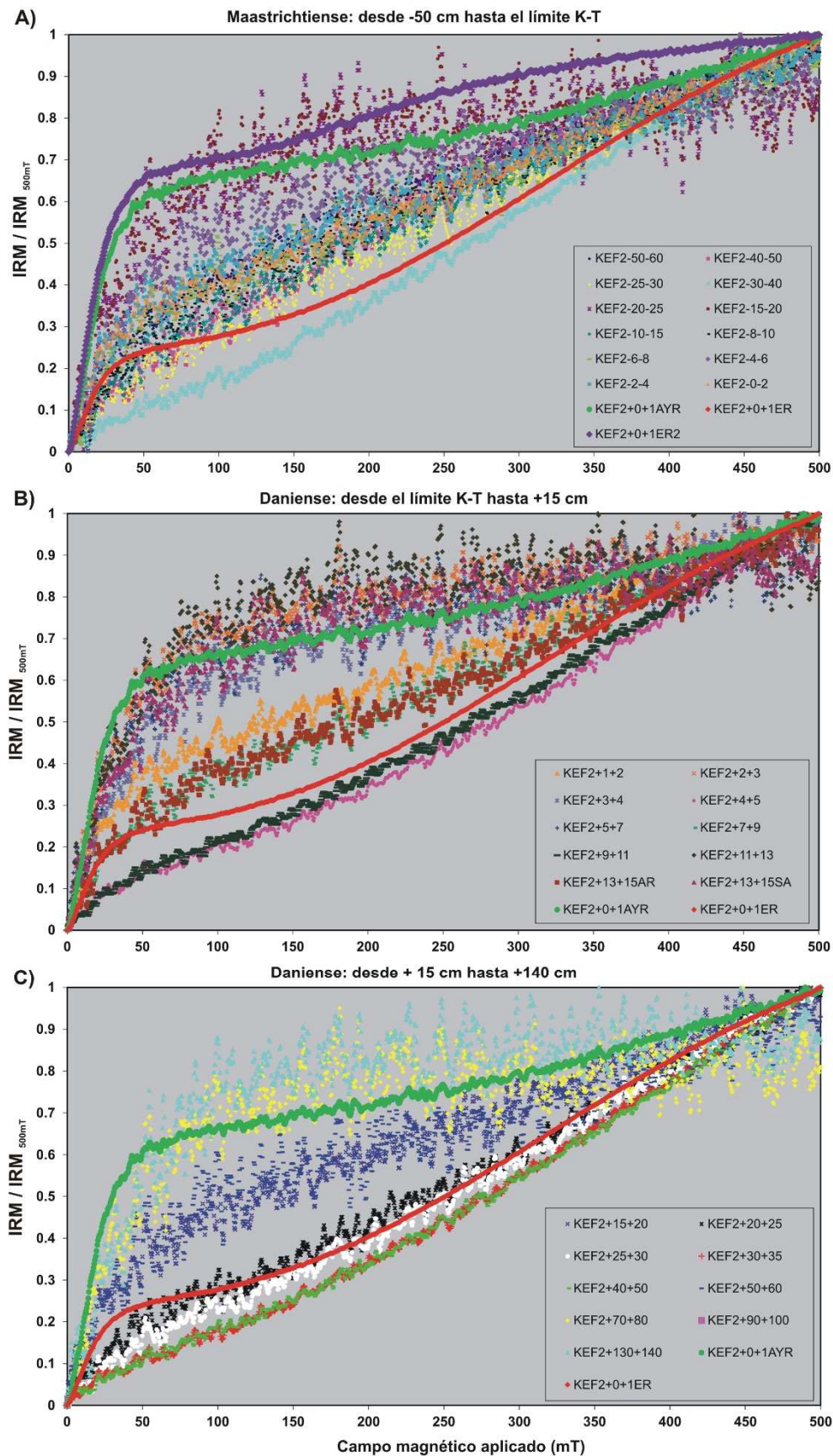


Figura 5.2.12. Curvas normalizadas de IRM (desimanación DC) de El Kef-2, medidas con el Coercivity Spectrometer. A) Muestras del Maastrichtiense entre -50 cm y el límite K-T. B) Muestras del Daniense entre el límite K-T y +15 cm. C) Muestras del Daniense entre +15 y +140 cm. En todas las gráficas se han incluido las muestras de la lámina de impacto (muestra total KEF2+0+1AYR y extracto rojizo KEF2+0+1ER). En A) se recoge la curva de un segundo extracto rojizo (KEF2+0+1ER2).

En la Figura 5.2.12 se recogen las curvas par las muestras de El Kef-2, divididas en tres paneles, en todos los cuales se han representado las curvas de la muestra total de la lámina de impacto (Kef2+0+1AYR, formada por arcilla, yeso y material rojo, representada con círculos verdes en la figura) y de un extracto de material rojo (Kef2+0+1ER, representada con círculos rojos). Aquí se observa algo muy similar a lo que ocurre en El Kef-1: la mayoría de las curvas muestra la contribución de dos fases, una de baja coercitividad que satura parcialmente por debajo de ~ 100 mT y otra de alta coercitividad responsable del aumento progresivo de la IRM en todo el rango de campos aplicados. La importancia relativa de ambas fases varía de una muestra a otra, habiendo muestras casi totalmente dominadas por la fase de alta coercitividad. De nuevo, estas muestras dominadas por la fase de alta coercitividad son las que mayores valores de IRM_{500mT} y H_{cr} presentan a lo largo del corte. El comportamiento de las muestras de la lámina de impacto de El Kef-2 es algo distinto que en El Kef-1. En El Kef-2, tanto la muestra total (curva verde) como los dos extractos de material rojo (curvas roja y morada) presentan dos fases, una de baja y otra de alta coercitividad, mientras que en El Kef-1 sólo se observaba la fase de alta coercitividad.

En la Figura 5.2.13 se representan las curvas de adquisición de la IRM en un imanador de pulsos hasta campos aplicados ligeramente superiores a 2 T, tanto para la muestra total de El Kef-1, como para varios extractos de material rojo de El Kef-1 y El Kef-2. También se representa la primera derivada de estas curvas de IRM, calculada mediante diferenciación finita directa entre puntos sucesivos de la curva de IRM. Esta derivada es una buena aproximación al espectro de coercitividades de la remanencia de las muestras. Se puede apreciar que ninguna de las muestras satura en el rango de campos aplicados, por lo que la fase de alta coercitividad puede calificarse de *muy alta* coercitividad. Otro punto importante es que todas las muestras presentan una contribución muy importante de baja coercitividad que satura por debajo de 150 mT. Esta fase es responsable del primer pico en el gradiente de las curvas, que tiene su máximo entre 10 y 30 mT, dependiendo de la muestra. A partir de ~ 150 mT, el aumento de la IRM se debe a la segunda fase, de alta coercitividad; en las dos muestras de El Kef-1, el espectro de coercitividades de esta fase tiene un máximo, muy ancho, centrado en 500-650 mT. En el resto de muestras no aparece un segundo pico claro, sino que el espectro de coercitividades se distribuye por igual en todo el rango de campos, es decir el aumento de la IRM es aproximadamente lineal en todo el rango. Este aumento lineal se observa también en las muestras de El Kef-1 para campos altos, por encima del segundo pico en el gradiente, por lo que en estas muestras cabría identificar tres fases distintas: una de baja coercitividad responsable del primer pico estrecho del gradiente; una de alta coercitividad responsable del segundo pico, más ancho; y una tercera de muy alta coercitividad responsable del aumento lineal de la IRM a campos altos y cuyo máximo en el espectro de coercitividades estaría por encima de los campos mayores utilizados en este experimento. Los minerales candidatos más plausibles *a priori* para explicar las fases observadas en las muestras de El Kef son minerales tipo magnetita o magnetitas con substitución catiónica como responsables de la fase de baja coercitividad, y hematites y/o goethita para explicar la fase de alta coercitividad. A tenor de lo observado en la Figura 5.2.13, especialmente en las muestras de El Kef-1, lo más probable es que las fases de alta coercitividad estén formadas por ambos, hematites y goethita, con la primera explicando los máximos del gradiente en torno a 500-650 mT, y la segunda explicando los aumentos lineales a campos muy altos y la ausencia de saturación a 2 T.

Los ciclos de IRM medidos con el *Coercivity Spectrometer* permiten obtener aún más información interesante sobre las fases magnéticas presentes en las muestras. En la Figuras 5.2.14 y 5.2.15 se han representado las curvas de relajación de la IRM, que son las partes del ciclo donde el campo magnético aplicado disminuye desde el máximo (500 mT) hasta cero (recordemos que esto se realiza de manera monótona a lo largo de aproximadamente 6 minutos); sólo se han incluido aquellas muestras que

presentaban relajación, es decir en las que la IRM medida inmediatamente después de aplicar un campo de 500 mT era mayor que la IRM medida tras haber disminuido el campo aplicado hasta los 0 mT; no se han representado las muestras que no mostraban relajación alguna, es decir en las que la IRM medida en ambos momentos era la misma (dentro de la incertidumbre debida al ruido instrumental). Tanto en El Kef-1 (Figura 5.2.14) como en El Kef-2 (Figura 5.2.15) se aprecia lo mismo: las muestras con relajación son preferentemente las muestras con mayores valores de la IRM_{500mT} y la H_{cr} , es decir las muestras dominadas por la o las fases de alta coercitividad.

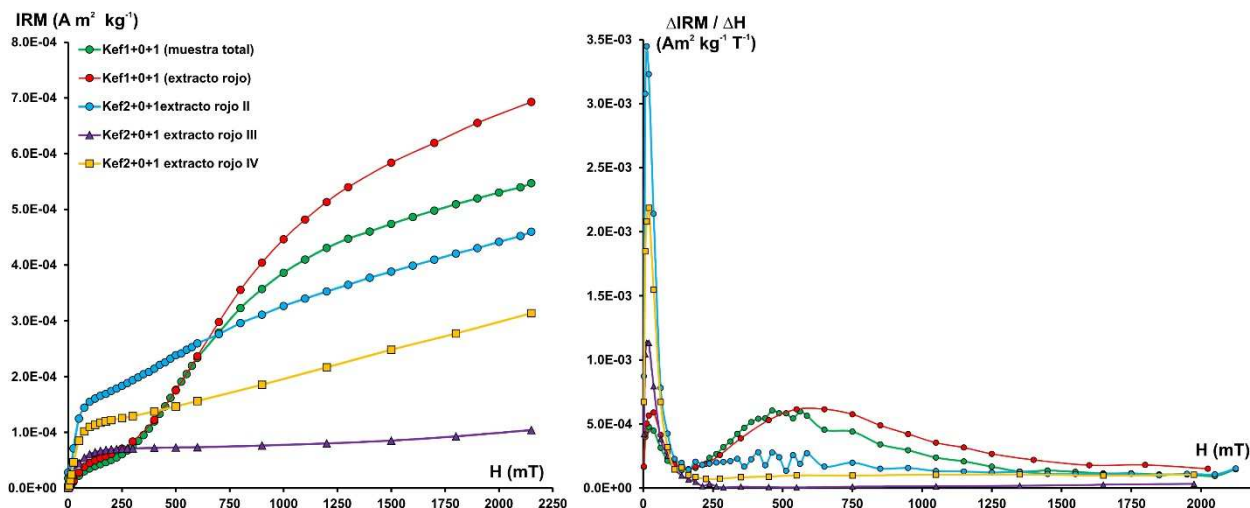


Figura 5.2.13. Izquierda: curvas de adquisición de la IRM de varias muestras de El Kef-1 y El Kef-2, impartidas con un imanador de pulsos y medidas con un JR5. Derecha: gradiente de las curvas de adquisición.

Para cuantificar de algún modo simple el grado de relajación de la IRM de las diferentes muestras, se ha representado el parámetro δM_{rs} , definido como el cociente $(IRM_{500mT} - IRM_{0mT}) / IRM_{500mT}$ (valores correspondientes a la parte de relajación del ciclo), expresado en tanto por ciento. La distribución estratigráfica de este parámetro se ha representado en las Figuras 5.2.16 (El Kef-1) y 5.2.17 (El Kef-2), junto con los valores de H_{cr} . La correlación entre ambos parámetros es evidente. Cuanto mayor es la importancia (tanto relativa como absoluta, ya que H_{cr} está a su vez correlacionada con la IRM_{500mT}) de la fase de alta coercitividad, mayor es la relajación observada en la IRM. Esta relajación comienza en cuanto el campo empieza a descender por debajo de 500 mT, aunque en la mayoría de las muestras se hace más importante (aumenta la pendiente de la curva de relajación) por debajo de 350 mT. Esto nos indica que la fase responsable de esta relajación es la de alta coercitividad, no la de baja que también está presente en algunas de estas muestras. No podemos decir nada más definitivo, ya que en la forma de las curvas de relajación intervienen simultáneamente dos factores que no podemos separar, por la propia naturaleza del experimento: el campo magnético externo aplicado, que va disminuyendo monótonamente, y el tiempo transcurrido desde que se alcanzó el campo máximo (o desde que el campo disminuyó por debajo de cualquier valor determinado), que crece monótonamente. No es posible, por tanto, caracterizar simultáneamente mediante estas curvas ni los tiempos de relajación típicos ni el espectro de coercitividades típico de la o las fases que están relajando, más allá de decir que existe certeza de que la fase de alta coercitividad está necesariamente implicada en esta relajación (la fase de baja coercitividad podría estar relajándose también cuando el campo disminuye por debajo de sus campos típicos de saturación, aunque esto es muy poco probable porque no se observan cambios de pendiente o inflexiones en las curvas de relajación por debajo de 150 mT). Las muestras de la lámina de impacto, tanto totales como extractos rojos, presentan una relajación apreciable pero inferior al del resto de muestras que relajan, a pesar de que su H_{cr} es la mayor de las medidas.

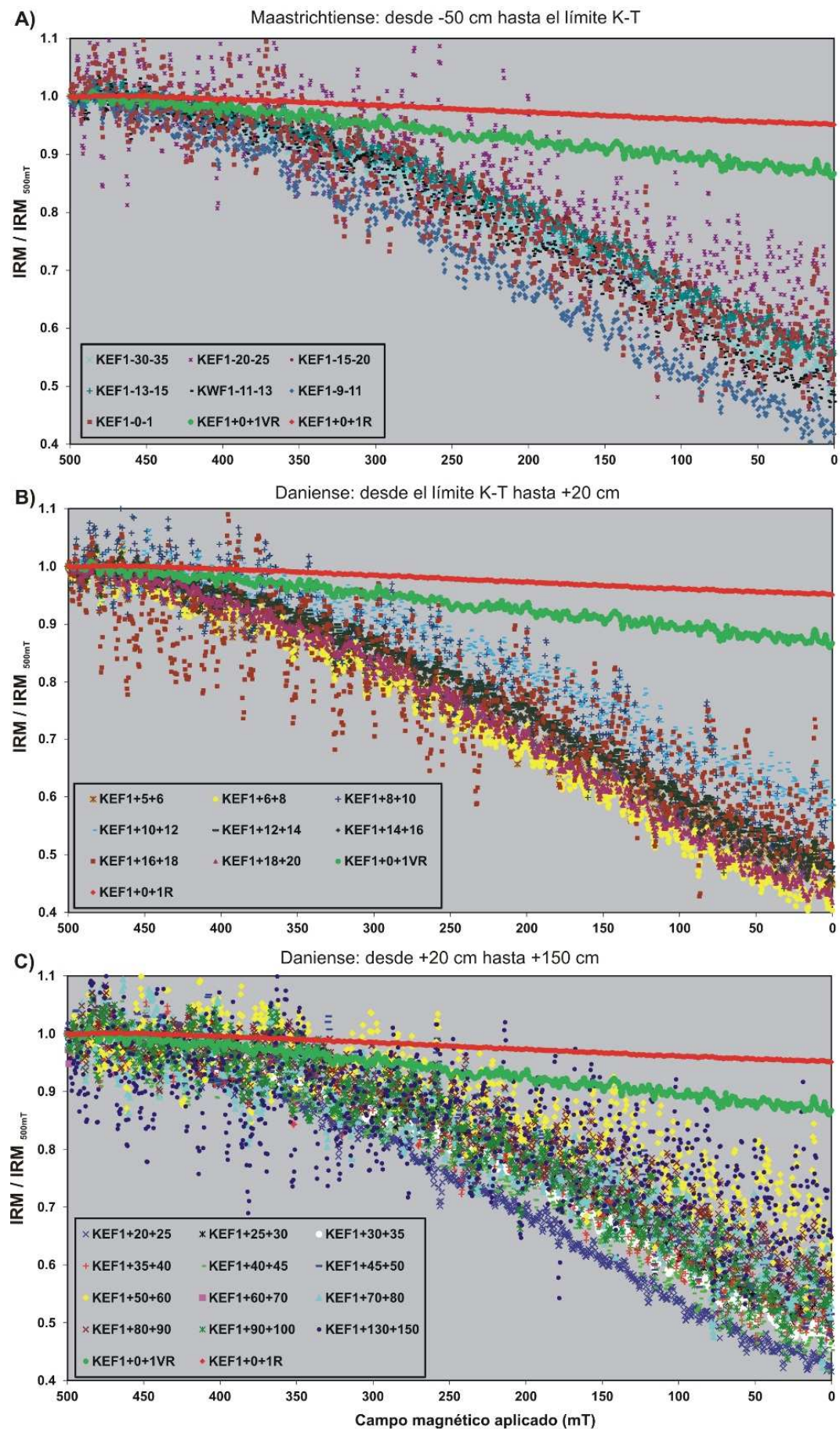


Figura 5.2.14. Relajación de la IRM de las muestras de El Kef-1 cuando el campo magnético aplicado descende desde 0.5 T hasta 0 T (~ 6 minutos). No se incluyen las muestras que no presentan relajación.

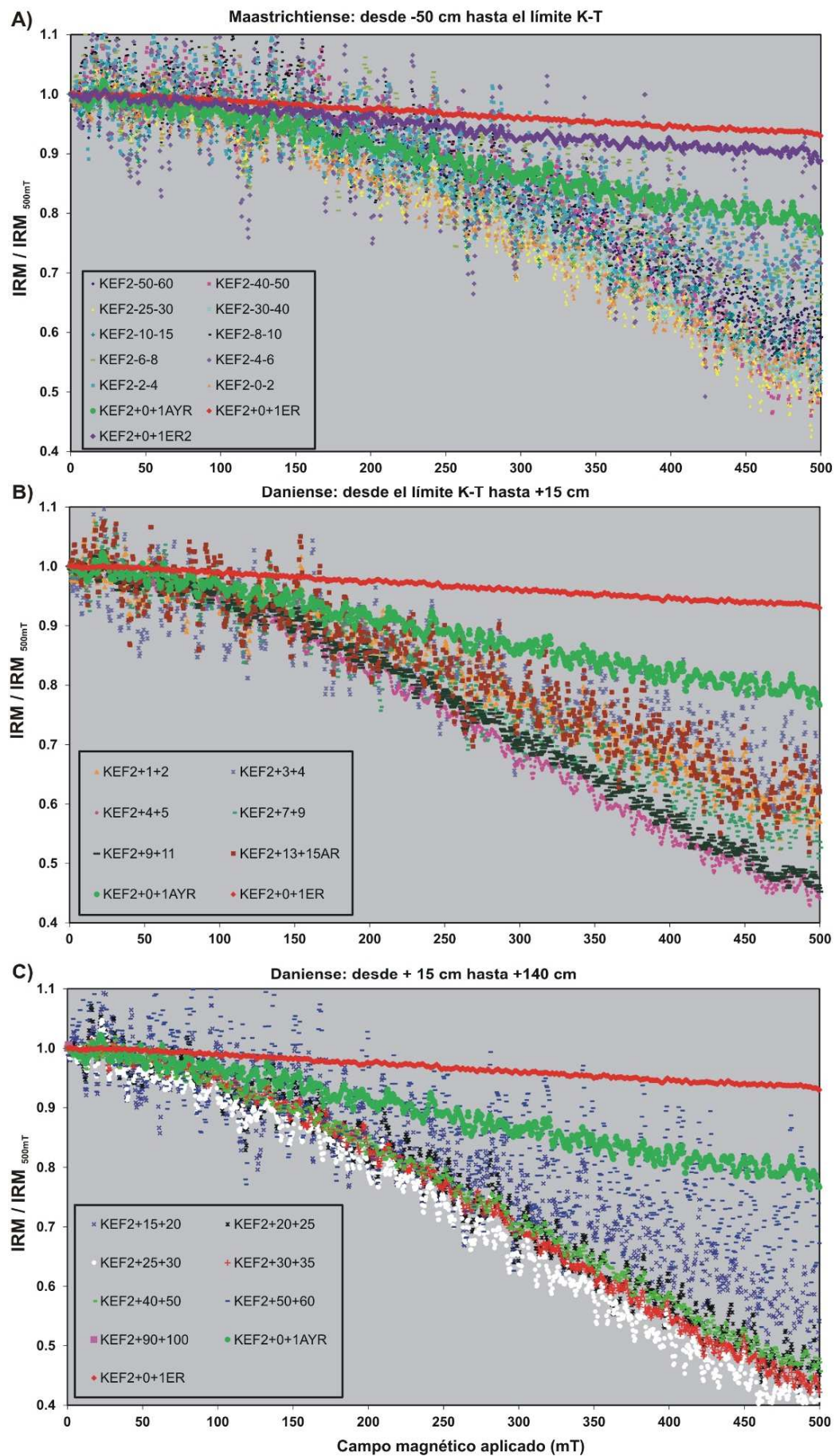


Figura 5.2.15. Relajación de la IRM de las muestras de El Kef-2 cuando el campo magnético aplicado desciende desde 0.5 T hasta 0 T (~ 6 minutos). No se incluyen las muestras que no presentan relajación.

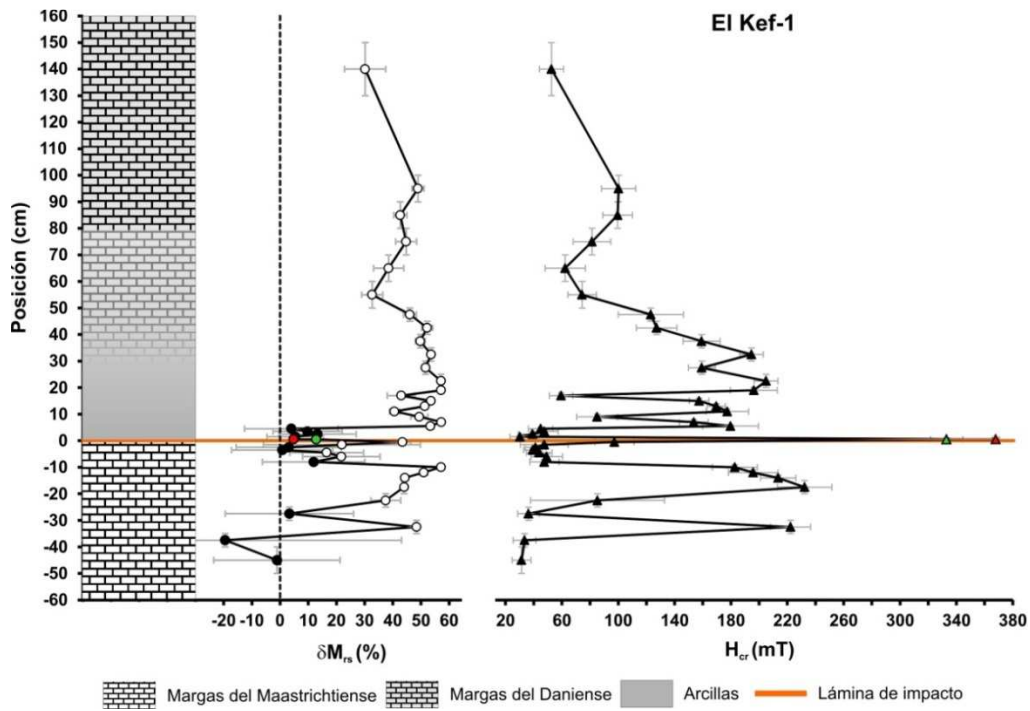


Figura 5.2.16. Parámetro δM_{rs} para El Kef-1 representado junto con la coercitividad de la remanencia. Colores de los puntos: rojo, extracto de material rojizo de la lámina de impacto del límite K-T; verde, muestra total de la lámina de impacto que incluye material rojizo y arcilla verde-gris; círculos negros, puntos cuyo δM_{rs} es indistinguible de cero, teniendo en cuenta las barras de error.

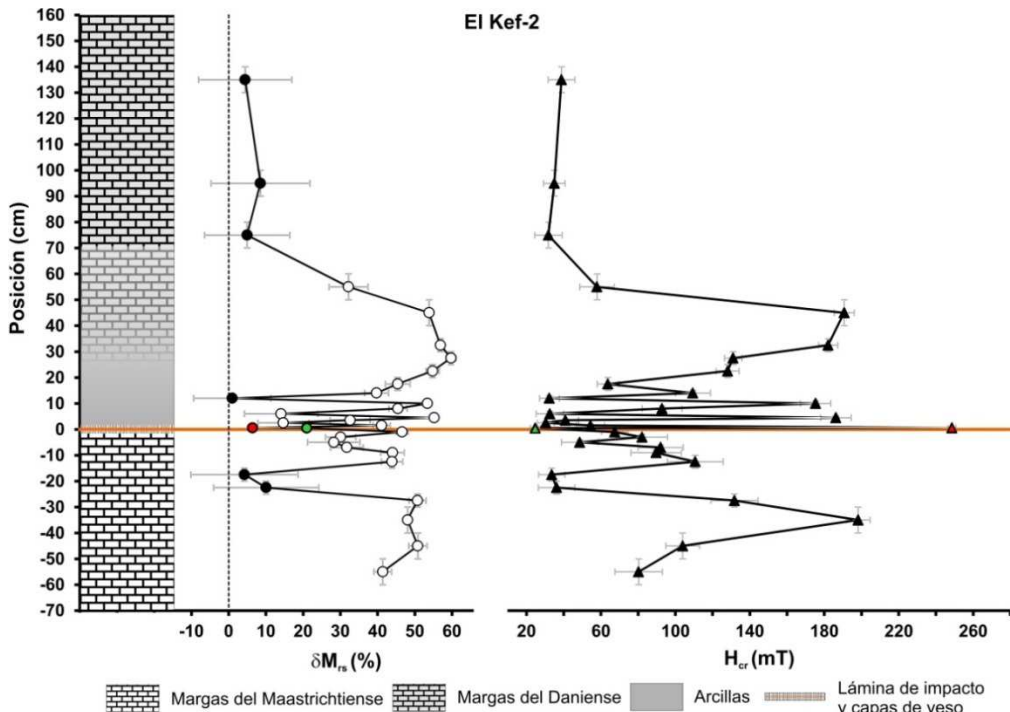


Figura 5.2.17. Parámetro δM_{rs} para El Kef-2 representado junto con la coercitividad de la remanencia. Colores de los puntos: rojo, extracto de material rojizo de la lámina de impacto del límite K-T; verde, muestra total de la lámina de impacto que incluye material rojizo y capas de yeso; círculos negros, puntos cuyo δM_{rs} es indistinguible de cero, teniendo en cuenta las barras de error.

La relajación de la IRM indica que una fracción importante de la fase magnética responsable se encuentra en estado superparamagnético a la escala temporal en la que se realiza el experimento, es decir presenta tiempos de relajación de la remanencia inferiores a o del orden de 6 minutos. Esto indica que una fracción importante de la fase de alta coercitividad presente en las muestras de El Kef tiene tamaños de grano/cristal muy pequeños, por debajo del límite superparamagnético/monodominio. Esto sucede en las muestras de la lámina de impacto, pero aún más en las muestras, tanto maastrichtienses como danienses, que a lo largo de los cortes presentan valores elevados de IRM_{500mT} y H_{cr} .

En la Figura 5.2.18 se recoge el resultado de un último experimento relacionado con la IRM: la desimanación térmica de una IRM impartida en tres ejes ortogonales, para el extracto de material rojo de El Kef-1. Para realizar este experimento se preparó una muestra cilíndrica consolidando el sedimento con silicato sódico (*waterglass*) y dejando secar la muestra a temperatura ambiente. Se intentó un experimento similar con un extracto de material rojo de El Kef-2, pero no se tuvo éxito: debido a la naturaleza del propio sedimento, mucho más compacto en El Kef-2, la mezcla con silicato sódico resultaba inestable a temperaturas por encima de 200° C y la muestra se disgregaba irremisiblemente; esto sucedió todas las veces que se intentó, incluso aunque se aumentase el grado de molido del sedimento original para intentar hacerlo de grano más fino y que la mezcla con el silicato sódico fuese más completa.

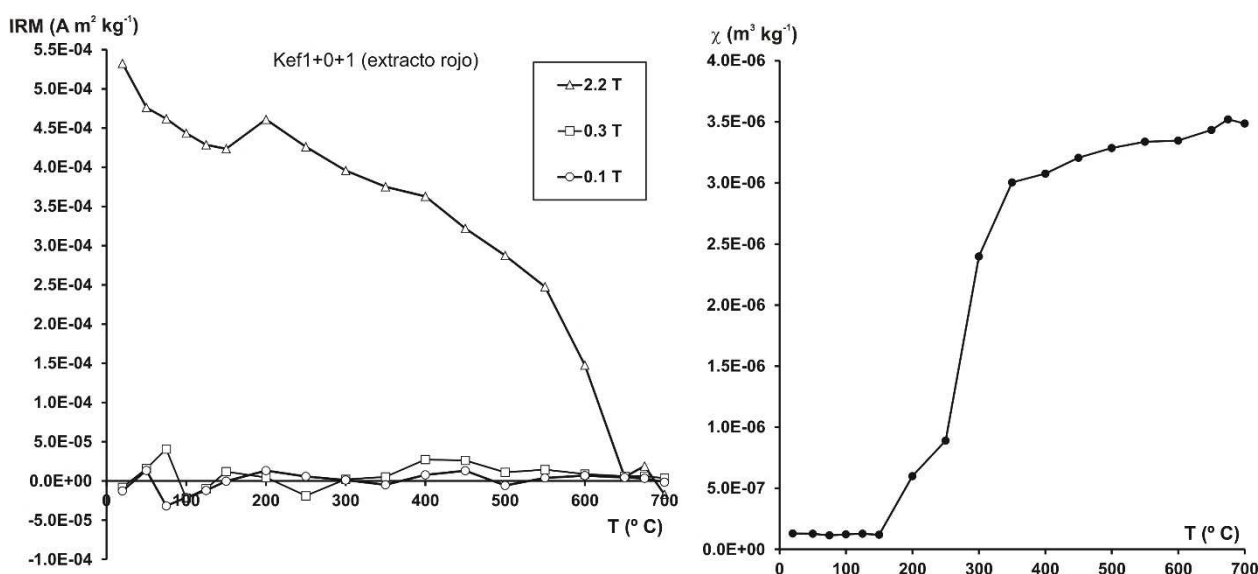


Figura 5.2.18. Izquierda: desimanación térmica de la IRM impartida en tres ejes ortogonales (Lowrie, 1990) para el extracto rojo del límite K-T de El Kef-1. Derecha: control de la evolución de la susceptibilidad magnética de la muestra durante el calentamiento progresivo.

Para el extracto rojo de El Kef-1 el resultado obtenido es claro: prácticamente toda la IRM queda concentrada en el eje “duro”, es decir el eje de 2 T. En este eje, la IRM presenta caídas importantes justo por debajo de 100-150° C y en 650° C, con una caída menor en 300-400° C. Si examinamos el comportamiento de la susceptibilidad magnética durante el proceso de desimanación térmica (Figura 5.2.18 abajo), se infiere que a partir de 200° C y especialmente entre 300 y 400° C, la muestra experimenta cambios mineralógicos con un aumento importante de la susceptibilidad. Todo esto indica que esta muestra está dominada por una combinación de hematites, responsable de la caída en 650° C, y de goethita, responsable de la caída en 100-150° C y que se deshidrata a partir de ~300° C transformándose en hematites secundaria; esta hematites secundaria es responsable del incremento en la susceptibilidad, pero no deja huella en la IRM, ya que el enfriamiento de la muestra tras cada paso de calentamiento se produce en campo magnético nulo.

Espectros de coercitividades

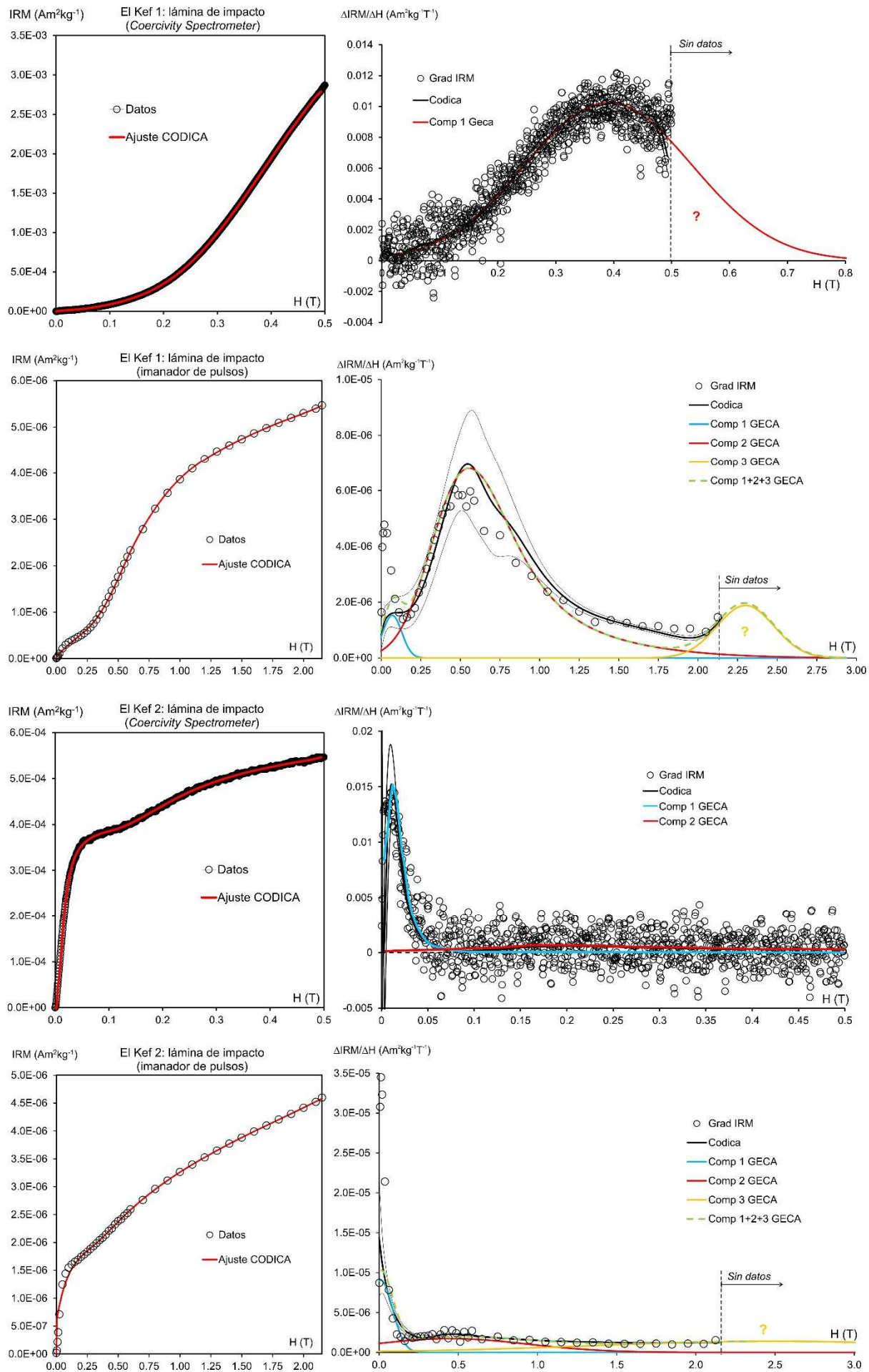
La **Figura 5.2.19** muestra los resultados del cálculo del espectro o distribución de coercitividades de la remanencia para cuatro muestras de la lámina de impacto de El Kef, dos de ellas de El Kef 1 y otras dos de El Kef 2, medidas tanto con el *Coercivity Spectrometer* hasta 500 mT como con el imanador de pulsos hasta 2.2 T. Se muestran también los resultados de la modelización del espectro mediante funciones SGG (*Skewed Generalized Gaussian distributions*) con el programa GECA. La Tabla 5.2.1 muestra los parámetros de la modelización. Para modelar la curva de El Kef 1 medida con el *Coercivity Spectrometer* basta una componente de alta coercitividad, mientras que la de El Kef 2 presenta dos componentes claras, una de baja y otra de alta coercitividad. La de baja coercitividad es muy similar a la calculada para la lámina de impacto de Caravaca y Agost. Para las curvas obtenidas con el imanador de pulsos hasta 2.2 T se hace evidente la necesidad de tres componentes distintas para conseguir una modelización aceptable, tanto para El Kef 1 como para El Kef 2. La componente de menor coercitividad está mucho peor resuelta que con las curvas del *Coercivity Spectrometer*, la de coercitividad intermedia corresponde claramente a la segunda componente obtenida con las curvas del *Coercivity Spectrometer* y está razonablemente resuelta, y la de mayor coercitividad no puede resolverse bien, pues su espectro abarca coercitividades mucho mayores que 2.2 T.

Tabla 5.2.1. Parámetros del espectro de coercitividades de varias muestras de la lámina de impacto de El Kef.

Muestra	H _{cr} (mT)	H _{pico} (mT) ^a	H _{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S ^c	K ^c
El Kef 1, lámina impacto (<i>Coercivity Spectrometer</i>)	368 ± 3	405	404	391	143	~0	~0
El Kef 1, lámina impacto (Pulsos, hasta 2.2 T)	-	20 513 >2150	86 538 >2150	70 650 2300	60 404 180	0 1.36 0	0 3.04 0
El Kef 2, lámina impacto (<i>Coercivity Spectrometer</i>)	249 ± 2	10 -	11 200	11 180	8 106	~0 ~0	~0 ~0
El Kef 2, lámina impacto (Pulsos, hasta 2.2 T)	-	13 413 >2150	~0 452 >2150	10 450 2500	75 484 1144	0 ~0 0	0 ~0 0

(a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro obtenido por diferenciación directa de la curva de IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades de la remanencia, calculado a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA; cuando se presentan varios valores se refieren a las distintas componentes necesarias para ajustar el espectro (hasta 3); si sólo se presenta un valor se refiere a la única componente presente. MAF = *median acquisition field*; DP = *dispersión parameter*; s = *skewness* (sesgo → asimetría); k = *kurtosis* (curtosis → curvatura). Se ha sombreado en gris el extracto magnético de Caravaca.

Figura 5.2.19 (Página siguiente). Análisis del espectro de coercitividades de las muestras de El Kef 1 y 2. Izquierda: curvas de IRM medidas (negro) y ajustadas con CODICA (rojo). Derecha: distribución de coercitividades (diferenciación directa, círculos blancos; ajustado con CODICA, líneas negras) y componentes ajustadas con GECA.



Ciclos de histéresis

Varios ciclos de histéresis representativos para muestras de El Kef-1, obtenidos con el *Coercivity Spectrometer*, se muestran en la Figura 5.2.20. Como puede observarse, la contribución paramagnética (tendencia lineal) es muy importante en todos los casos. Dicha contribución debe ser eliminada si se quieren obtener parámetros de histéresis representativos de la fracción ferromagnética. No obstante, en este caso existe un problema: como se ha visto, todas las muestras presentan importantes contribuciones de fases ferromagnéticas de alta coercitividad, que contribuyen a la imanación inducida a campos altos y por tanto unen sus efectos a los de la fracción paramagnética. Por tanto, al eliminar la contribución paramagnética se está eliminando también una parte importante de la fracción ferromagnética de alta coercitividad. Por ello, en el caso de El Kef, los parámetros de histéresis obtenidos a partir del ciclo corregido (M_s y H_c), son menos representativos de la muestra. No obstante, se ha realizado la corrección por fracción paramagnética en todas las muestras, restando la tendencia lineal calculada a partir de 400 mT (80 % del campo máximo).

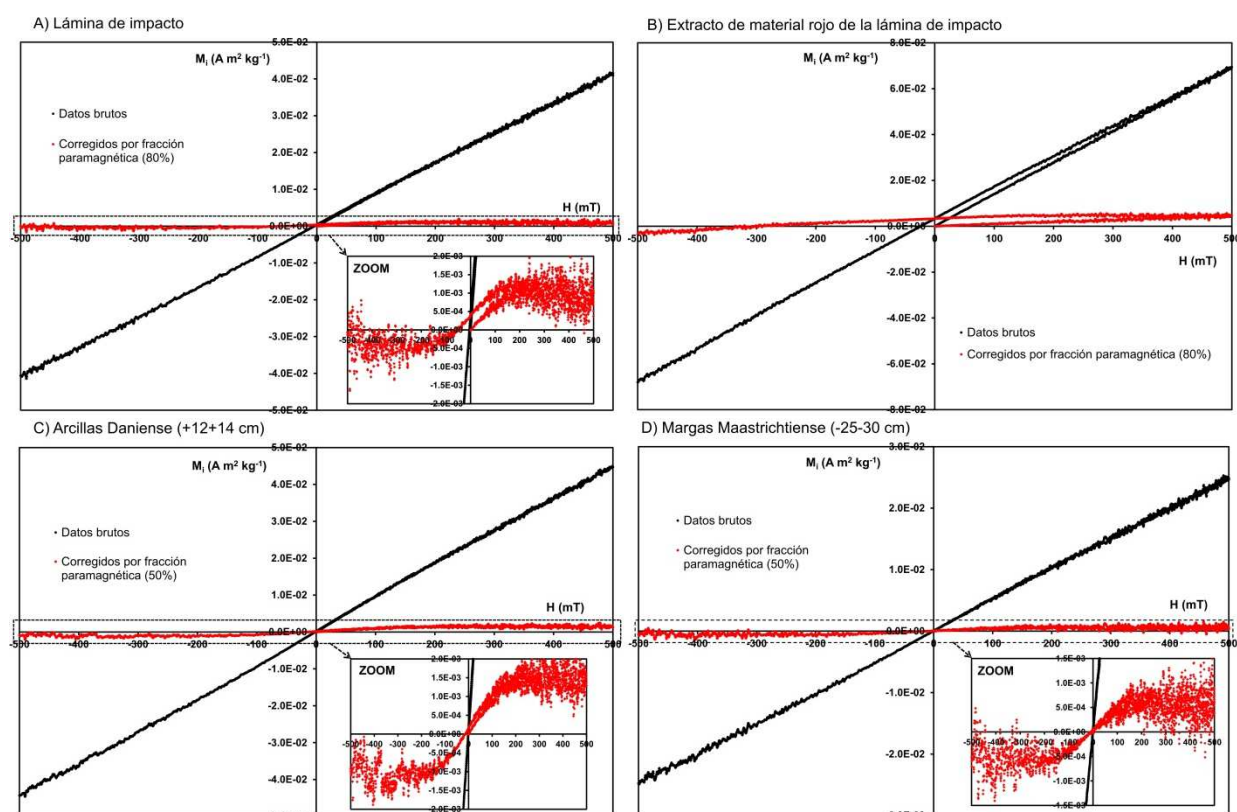


Figura 5.2.20. Ciclos de histéresis para muestras representativos de El Kef-1. En negro, los ciclos sin corregir por contribución paramagnética; en rojo, los ciclos corregidos. En los recuadros pequeños e muestran ampliaciones para poder apreciar los ciclos corregidos.

Tras hacer esta corrección para todas las muestras, tanto para El Kef-1 como para El Kef-2, en la Figura 5.2.21 se han representado los diagramas de Day correspondientes. Como ayuda para la interpretación de estos diagramas, en la Figura 3.6 se recoge la recopilación de datos de Peters y Dekkers (2003), que examinaron exhaustivamente la literatura del momento para obtener un conjunto lo más completo posible de parámetros de histéresis-remanencia de los minerales ferromagnéticos más importantes, restringiéndose a muestras de composición perfectamente controlada y conocida. Como se puede apreciar, la mayoría de las muestras de El Kef-1 y 2, tanto de margas maastrichtienses como de arcillas y margas danienses, se encuentran desplazadas claramente hacia la derecha del diagrama de Day. En principio, esto es compatible con dos posibilidades: con la presencia de goethita (ver Peters y Dekkers, 2003;

Figura 3.6) y con la presencia de material superparamagnético (ver Dunlop, 2002). En el caso de nuestras muestras, todo parece indicar que se dan simultáneamente las dos posibilidades: las muestras tienen una fracción muy importante o incluso dominante de alta o muy alta coercitividad (goethita); y una fracción importante de esta fase se encuentra en estado superparamagnético.

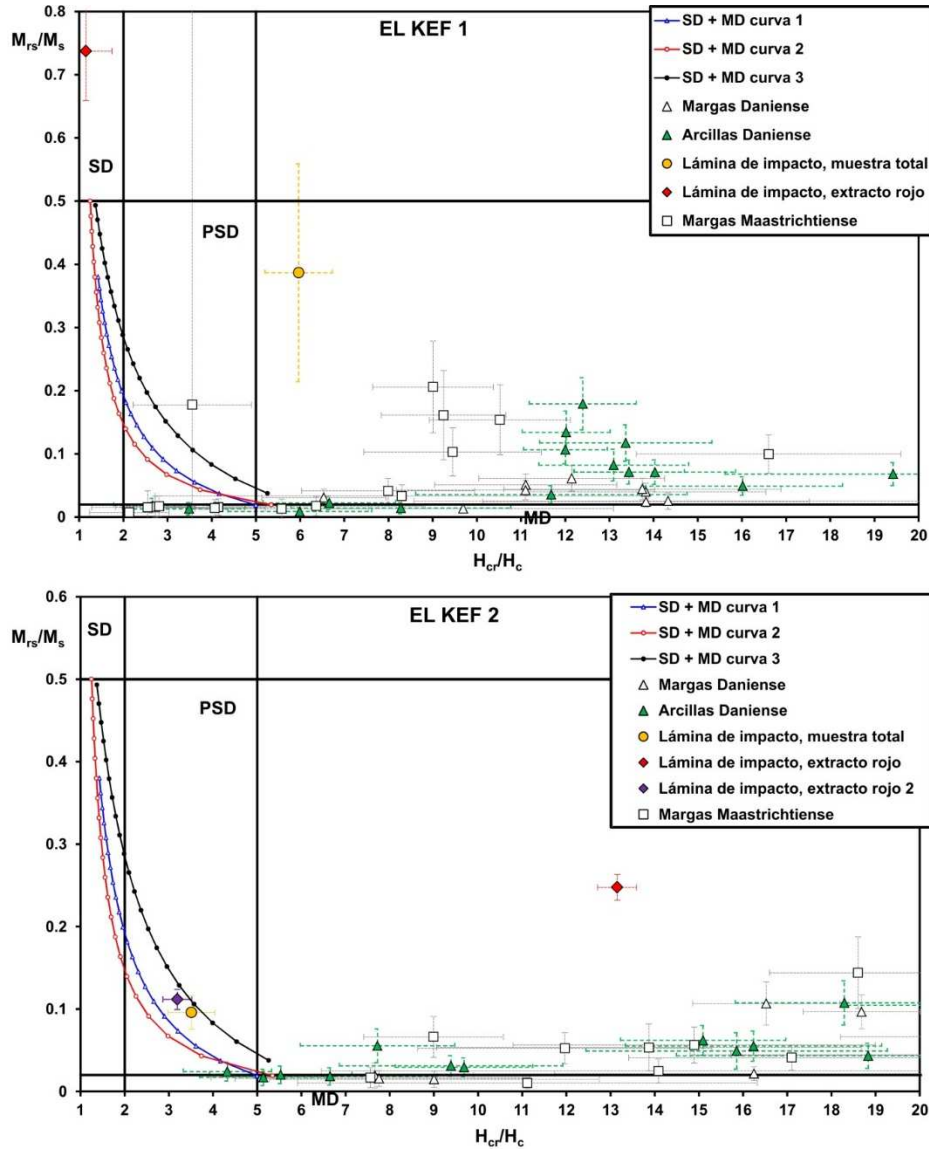


Figura 5.2.21. Diagramas de Day para las muestras de El Kef-1 (arriba) y El Kef-2 (abajo). Los límites que definen las regiones de los diferentes estados magnéticos y las curvas típicas de mezcla SD+MD-1, 2 y 3 son los de Dunlop (2002).

Si se examina en detalle qué muestras son las que están más desplazadas hacia la derecha del diagrama de Day y ocupan la zona propia de la goethita, y cuáles se sitúan más a la izquierda en la parte baja de la región propia de las magnetitas y las titanomagnetitas, se observa un patrón muy claro tanto en El Kef-1 como en El Kef-2: las muestras más desplazadas hacia la derecha son las que tienen mayores valores de IRM_{500mT} y H_{cr} , correspondiendo en las columnas estratigráficas a los horizontes con mayores contribuciones de la fase de alta coercitividad. Esto constituye una prueba adicional de que estos picos en la IRM_{500mT} y la H_{cr} se deben a una mayor abundancia de goethita en estos horizontes. Esto aparece reflejado en la Figura 5.2.22, donde se ha representado el cociente H_{cr}/H_c en función de la IRM_{500mT} para los dos cortes de El Kef. Se observa claramente que los valores bajos de H_{cr}/H_c (es decir una posición más a la izquierda en el diagrama de Day) corresponden a las muestras con menor IRM_{500mT} , y viceversa. Además, por debajo de una IRM_{500mT} de $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ hay una relación aproximadamente lineal entre el cociente H_{cr}/H_c y la IRM_{500mT} . Por encima de ese

umbral la relación se rompe y el cociente H_{cr}/H_c permanece aproximadamente constante (con valores relativamente altos).

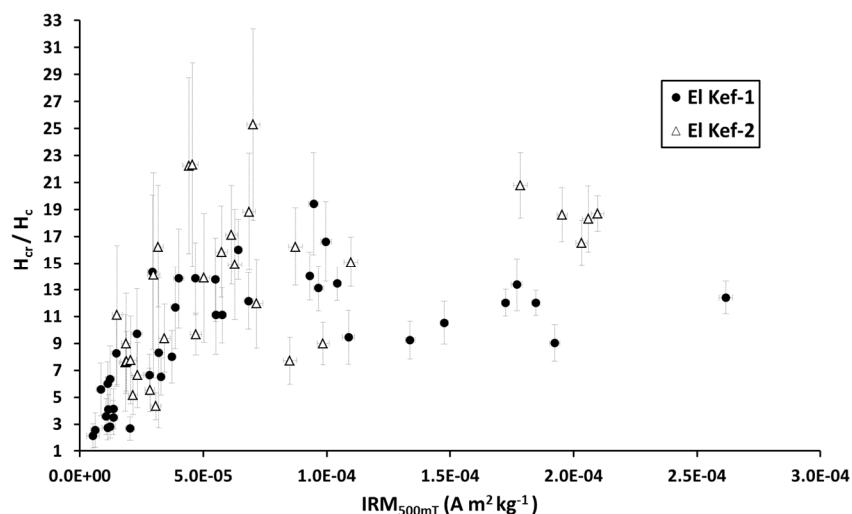


Figura 5.2.22. Correlación entre el cociente H_{cr}/H_c y la IRM_{500mT} para las muestras de El Kef. No se han incluido las muestras de la lámina de impacto.

También se aprecia que las muestras aparecen desplazadas hacia abajo en el diagrama de Day. Esto puede deberse, simultáneamente, a la presencia de material superparamagnético, que además de aumentar drásticamente los valores del cociente H_{cr}/H_c (Dunlop, 2002) puede también disminuir mucho el cociente M_{rs}/M_s (Thompson y Oldfield, 1986), y a que los valores de M_{rs}/M_s pueden estar alterados por la imposibilidad de corregir adecuadamente la contribución paramagnética.

En relación a las muestras de la lámina de impacto, se observa que en El Kef-1 la muestra total cae en la región del diagrama de Day propia de la goethita, mientras que el extracto magnético aparece claramente desplazado hacia arriba y a la izquierda, lo que indica probablemente la presencia de hematites. En El Kef-2 tanto la muestra total como el segundo extracto de material rojo (extracto rojo 2, rombo morado en la Figura 5.2.21 abajo) caen en la región cubierta por las magnetitas y las titanomagnetitas. Esto es claramente compatible con la forma de las curvas de IRM, que aparecen dominadas por una fase de baja coercitividad, aunque también hay una fase de alta coercitividad. El otro extracto rojo (rombo rojo en la Figura 5.2.21 abajo), por el contrario, cae en la región propia de la goethita; su curva de IRM aparecía en este caso dominada por la fase de alta coercitividad, aunque con una contribución significativa de baja coercitividad.

Curvas termomagnéticas

Se realizaron experimentos termomagnéticos en un subconjunto representativo de muestras de El Kef-1 con el objetivo de determinar la naturaleza de los minerales responsables de la señal magnética observada, no sólo en la lámina de impacto sino también a lo largo de todo el corte. En la Figura 5.2.23, sobre el gráfico de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} de El Kef-1, se indican las muestras cuyas curvas termomagnéticas se han medido. Las muestras analizadas pueden subdividirse en tres subconjuntos: muestras con valores relativamente bajos de IRM_{500mT} y H_{cr} , representadas en color verde en la figura; muestras con valores relativamente elevados de IRM_{500mT} y H_{cr} , representadas en naranja; y muestras de la lámina de impacto, tanto de El Kef-1 (muestra total y un extracto de material rojo) como de El Kef-2 (dos extractos distintos de

material rojo). Las curvas obtenidas, normalizadas por el valor máximo de la imanación durante el calentamiento, aparecen en la Figura 5.2.24. El campo magnético aplicado durante cada ciclo termomagnético (H) aparece recogido también en la Figura 5.2.24; en la mayoría de las muestras se utilizó un campo de 170 mT, excepto en las distintas muestras de la lámina de impacto, en que se utilizaron campos comprendidos entre 75 y 630 mT. No se pudieron emplear campos más altos por problemas instrumentales. La velocidad de calentamiento/enfriamiento utilizada fue de 40 K/minuto en todos los casos.

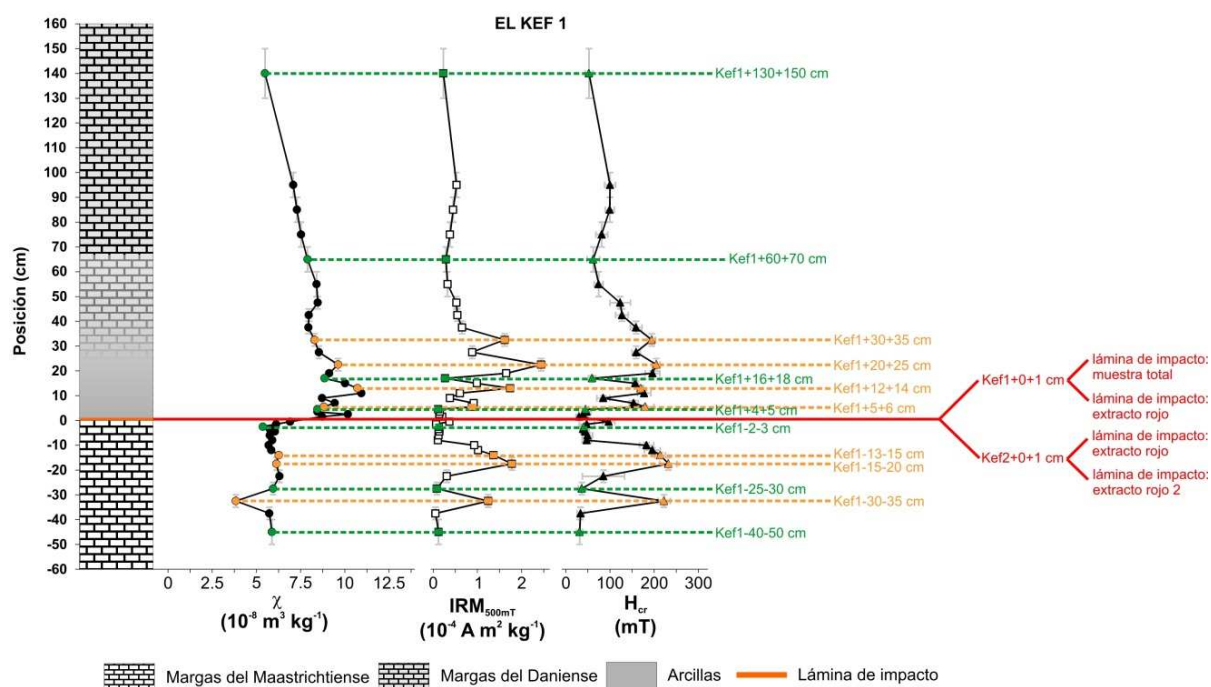
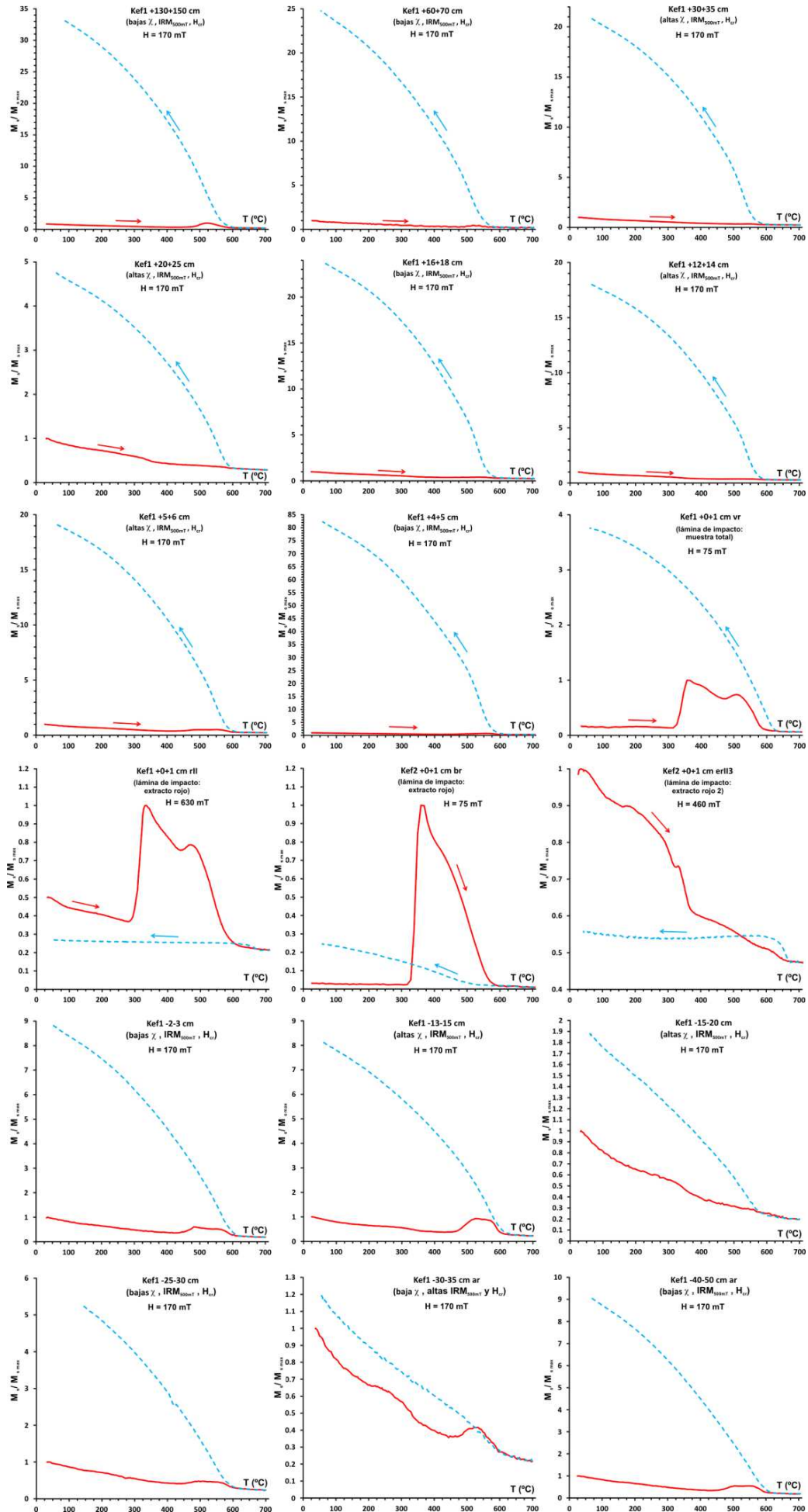


Figura 5.2.23. Posición estratigráfica de las muestras utilizadas para la medición de ciclos termomagnéticos. En verde, las muestras con bajos valores de la IRM_{500mT} y la H_{cr} ; en naranja, las muestras con valores elevados de la IRM_{500mT} y la H_{cr} ; en rojo, las muestras de la lámina de impacto de El Kef-1 y El Kef-2.

Lo primero que se observa es que todos los ciclos termomagnéticos son irreversibles, siendo las curvas de enfriamiento muy distintas de las de calentamiento e indicando, por tanto, que el calentamiento en atmósfera normal provoca cambios mineralógicos importantes. Estrictamente, esto haría imposible el cálculo inequívoco de temperaturas de Curie, ya que las temperaturas candidatas pueden ser tanto temperaturas de Curie como temperaturas de transformación. No obstante, al igual que se hizo en el resto de secciones analizadas, podemos realizar el cálculo de temperaturas de transición (ya sean de Curie o de transformación) mediante los métodos usuales. En la Figura 5.2.25 se recogen los resultados de dicho cálculo aplicando el método diferencial o de la segunda derivada (Tauxe, 1998), tanto para las curvas de calentamiento como las de enfriamiento. Como veremos, las curvas son lo suficientemente claras como para discriminar de modo plausible entre temperaturas de transformación mineralógica y temperaturas de Curie.

Figura 5.2.24 (página siguiente). Ciclos termomagnéticos normalizados de las muestras de El Kef. En trazo continuo rojo, las curvas de calentamiento; en trazo discontinuo azul, las de enfriamiento.



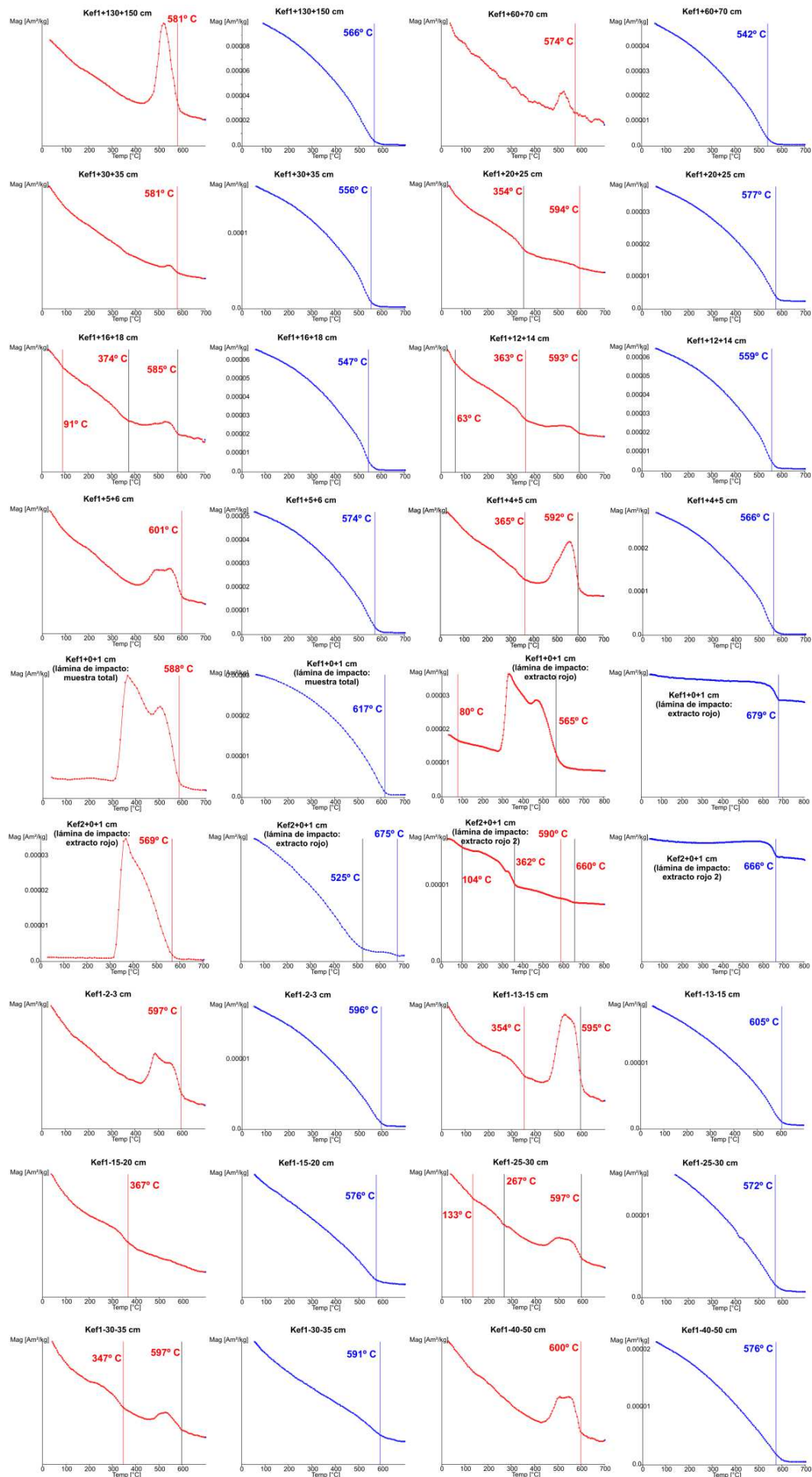


Figura 5.2.25 (página anterior). *Curvas de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) de los ciclos termomagnéticos de todas las muestras analizadas; sobre cada curva se representan las temperaturas de Curie/transformación calculadas mediante el método de la segunda derivada (Tauxe, 1998). Las unidades del eje de magnetización son arbitrarias.*

Analicemos primero el comportamiento de las muestras por encima y por debajo de la lámina de impacto, es decir de todas las muestras excepto las de la lámina de impacto. Todas ellas son muy parecidas entre sí, observándose una primera caída de la imanación alrededor o por debajo de los 100° C, debida a la presencia de goethita. Esta caída es evidente en algunas muestras, pero más sutil o casi inapreciable en otras. En los casos más claros se ha podido calcular numéricamente la temperatura de Curie correspondiente, que oscila entre 63 y 104° C. Asociadas a esta goethita, las muestras presentan caídas entre 250 y 400° C, rango en el que la goethita experimenta deshidroxilación y se transforma en hematites. Esta hematites no es observable en las curvas debido a la tercera característica común a todas estas muestras: el aumento progresivo de la imanación observado a partir de 450-500° C. A partir de esta temperatura se empieza a generar una nueva fase ferromagnética de muy elevada imanación. Este incremento en la imanación alcanza su máximo en 520-550° C, dependiendo de la muestra, y a partir de ahí la imanación decrece debido a que se alcanza la temperatura de Curie de esta nueva fase magnética creada durante el calentamiento. El cálculo de las temperaturas de Curie de esta fase arroja valores de 575-600° C, indicando que se trata de magnetita. En algunas muestras, el pico en la imanación debido a la generación de la nueva fase presenta cierta complejidad, apareciendo dos jorobas sucesivas en lugar de un solo máximo. Las curvas de enfriamiento de todas estas muestras evidencian la presencia exclusiva de la nueva fase creada durante el calentamiento, con temperaturas de Curie compatibles con la magnetita, y cuya imanación es muy superior a la de las fases originales de la muestra y a la de la hematites creada durante el calentamiento a partir de la goethita original.

El rango de temperaturas en que se produce esta transformación y la forma de las curvas son los que se observan típicamente durante la oxidación de la pirita. Para apreciar esto claramente, pueden compararse las curvas con las obtenidas por Tudryn y Tucholka (2004) sobre muestras de pirita pura (recogidas en el Apéndice A.2). Adicionalmente, para comprobar el comportamiento de muestras de pirita pura con la configuración experimental utilizada aquí, se analizó una muestra de pirita, sometiénola a sucesivos ciclos termomagnéticos; los resultados se recogen también en el Apéndice A.2. El producto final de la oxidación de la pirita durante su calentamiento en atmósfera normal es siempre hematites, aunque en un primer paso la fase generada es magnetita. Para que esta magnetita se transforme en hematites hace falta calentar la muestra durante más tiempo. Esto se aprecia en los ciclos obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004): en los ciclos de calentamiento rápido, similares a los realizados en el presente trabajo sobre las muestras de El Kef, la fase generada es magnetita y esta fase sobrevive al calentamiento sin transformarse en hematites. En los ciclos más largos, la fase final es hematites. También puede observarse este fenómeno en las curvas obtenidas en el presente trabajo sobre la muestra de pirita (Apéndice A.2): en nuestro caso el primer calentamiento de la pirita parece generar magnetita y probablemente algo de pirrotina, y ambas fases sobreviven al calentamiento hasta 700° C; cuando se realizan ciclos de calentamiento sucesivos, la pirrotina se transforma en magnetita y esta magnetita va transformándose paulatinamente en hematites. Los detalles de estas transformaciones (si aparecen y sobreviven fases de oxidación intermedia como pirrotinas o magnetitas, o cuánto perviven estas fases hasta convertirse en hematites) dependen sin duda de factores como el tamaño de la muestra de pirita (si es una muestra masiva grande, la oxidación debe progresar hacia su interior) o la naturaleza de los minerales que acompañan a esa pirita en el caso de muestras naturales (que pueden también reaccionar con el oxígeno durante el calentamiento, permitiendo por ejemplo la

pervivencia de microambientes reductores). Estos y otros factores añaden un nivel de complejidad que sin duda afectará también a la forma de los picos de imanación observados en los ciclos termomagnéticos, como por ejemplo la aparición de dos picos sucesivos en lugar de uno. No obstante todo lo anterior y como ya se ha dicho, las transformaciones observadas en las muestras de El Kef son típicas de la oxidación de la pirita.

Para facilitar la comparación entre muestras, en la Figura 5.2.26 se han representado conjuntamente las curvas de calentamiento de todas las muestras analizadas, convenientemente normalizadas por el valor máximo. Se ha distinguido entre muestras con valores elevados de IRM_{500mT} y H_{cr} (dominadas por la fase de alta coercitividad) y muestras con valores bajos (donde la fase de alta coercitividad es menos abundante y coexiste con una fracción apreciable de baja coercitividad), representando las curvas en naranja y verde, respectivamente. El pico debido a la presencia de pirita se detecta en todas las muestras de baja coercitividad. Este pico está también presente en algunas muestras de alta coercitividad, aunque hay otras donde el pico es mucho menor o no se observa claramente. A pesar de que las diferencias entre ambos conjuntos no son drásticas y todas las muestras se parecen, hay una cierta tendencia hacia una menor presencia o importancia relativa de pirita en las muestras donde la alta coercitividad (la goethita) es más dominante, y una mayor presencia en las muestras con menor coercitividad. Este punto es importante para interpretar el significado paleoambiental de los datos de El Kef, como se verá en el apartado de interpretación de los resultados y discusión.

Centrémonos ahora en el examen de los ciclos termomagnéticos de las muestras de la lámina de impacto de El Kef. El ciclo de la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-1 puede resultar parecido, en un principio, al del grueso de muestras: es altamente irreversible, con la aparición de una nueva fase magnética de imanación muy superior a la de las fases originales. Si se examina en detalle, no obstante, se observan diferencias muy importantes. En primer lugar, la temperatura de Curie de la nueva fase ferromagnética es de $588^{\circ}C$ si se calcula a partir de la curva de calentamiento, pero de $617^{\circ}C$ si se hace a partir de la de enfriamiento. El primer valor es compatible con la magnetita, pero el segundo es un poco demasiado elevado, siendo más propio de la maghemita. Y en segundo lugar, y mucho más importante, la generación de la nueva fase ferromagnética, es decir el incremento fuerte de la imanación durante el calentamiento, comienza alrededor de los $315^{\circ}C$. El pico en la imanación asociado a la creación de esta nueva fase alcanza su máximo en $350-360^{\circ}C$. A partir de ahí la imanación decrece, pero este decrecimiento se detiene alrededor de los $460^{\circ}C$; a partir de aquí la imanación vuelve a incrementarse alcanzando un segundo pico, menor que el primero, en $\sim 510^{\circ}C$. A temperaturas superiores a este segundo pico, la imanación vuelve a decrecer al aproximarnos a la temperatura de Curie de la nueva fase, que como hemos dicho es compatible con la magnetita o, más probablemente, la maghemita. Es importante hacer notar que, si bien el segundo pico en la imanación (centrado en $510^{\circ}C$) es el típico de la oxidación de la pirita, el primer pico, que empieza a aparecer a partir de los $\sim 315^{\circ}C$ y alcanza el máximo en $\sim 350-360^{\circ}C$, se produce a temperaturas muy inferiores a las observadas en muestras de pirita. Cae, sin embargo, en el rango de temperaturas típicas de la transformación térmica de la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$, polimorfo de la goethita), que al calentarse en atmósfera oxidante por encima de $250-300^{\circ}C$ se transforma primero en maghemita y finalmente en hematites. Las curvas típicas de la lepidocrocita obtenidas por Gendler et al. (2005) se recogen en el Apéndice A.2. Se puede apreciar la similitud con la curva de la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-1. En las muestras de lepidocrocita se observa que el pico debido a la transformación en maghemita puede presentar formas complejas, con la aparición de dos jorobas, debidas a la presencia de dos poblaciones distintas de maghemita, en distintas proporciones. En la muestra de El Kef, también se aprecia que el pico correspondiente es complejo, apuntando a la presencia de dos fases. Otra posibilidad para explicar la joroba de baja temperatura sería la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. También en el Apéndice A.2 (apartado A.2.12), se recoge la curva termomagnética obtenida por Hirt et al. (1993) para una

esmectita rica en oxi-hidróxidos de hierro nanométricos adsorbidos en su superficie. Se observa que al calentarse, dichos oxi-hidróxidos se transforman en magnetita o maghemita originando una joroba muy similar a la observada en la lámina de impacto de El Kef-1. Además de lo anterior, en la curva de calentamiento de la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-1 se observa una pequeña caída en 100-110° C, y una caída menor que parece comenzar en ~300° C, aunque no se aprecia bien porque justo después comienza la generación de la nueva fase ferromagnética. Estas dos características indican la presencia de goethita en la muestra. Estos datos, por tanto, parecen apuntar que en la muestra se encuentran cantidades apreciables de goethita, lepidocrocita y pirita originales.

El ciclo termomagnético del extracto de material rojo de la lámina de impacto de El Kef-1 es diferente del de la muestra total. La curva de calentamiento es muy similar, aunque ahora la transformación de la lepidocrocita u otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos comienza alrededor de los 280° C y alcanza el máximo en los ~330° C, es decir se encuentra desplazada hacia temperaturas algo inferiores. El segundo pico aparece también desplazado hacia temperaturas menores que en la muestra total, con un máximo en torno a 480° C, algo bajo pero dentro del rango de transformación de la pirita. Alternativamente, este segundo pico podría deberse también a la transformación de la lepidocrocita que, como muestran los resultados de Gendler et al. (2005), puede originar dos fases de maghemita transitorias que a su vez dan una forma de doble joroba al pico en imanación, cayendo a veces el segundo máximo en el rango 450-500° C. Se observa también una caída a temperaturas bajas, indicando la presencia de goethita, con una temperatura de Curie de 80° C. La diferencia mayor está en la curva de enfriamiento, que en el caso del extracto rojo indica la presencia clara de hematites, con temperatura de Curie de ~679° C y con imanaciones inferiores a las de las fases generadas durante las primeras etapas de la transformación de la lepidocrocita u otros oxi-hidróxidos y la pirita originales. En este caso, parece que la transformación de los oxi-hidróxidos y la oxidación de la pirita han llegado a término, obteniéndose el producto final estable, que es la hematites. Cabe preguntarse porqué estas transformaciones no han llegado a término al calentar la muestra total; una posible respuesta es que en la muestra total, en la arcilla oscura, haya una mayor proporción de minerales capaces de mantener unas condiciones más reductoras en el interior de la muestra durante un primer ciclo de calentamiento y de inhibir la oxidación total a hematites; por ejemplo, una proporción mayor de pirita en la muestra total respecto al extracto rojo, podría ejercer dicha función de *buffer* o “tampón” redox: hasta que no se completase la oxidación de la pirita a magnetita, no se podría incrementar el potencial de oxidación en el interior de la muestra lo suficiente como para iniciar el siguiente paso de oxidación, consistente en la transformación de todas las fases en hematites.

Por último, se analizaron dos extractos rojos distintos de El Kef-2, y sus respectivos ciclos termomagnéticos son distintos entre sí y diferentes de los de las muestras de El Kef-1, aunque con varios puntos comunes. El primer extracto rojo presenta un aumento en la imanación durante el calentamiento a partir de 315-320° C, alcanzando un máximo en 350-360° C, exactamente igual que la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-1; también en este caso el pico parece compuesto por dos fases, y puede identificarse como debido a la transformación de la lepidocrocita u otros oxi-hidróxidos de hierro. La curva de enfriamiento es algo distinta, pues presenta dos temperaturas de Curie, una de 675° C, debida a la hematites resultante de esta transformación, y otra de 525° C, quizá debida a que no toda la maghemita/magnetita generada ha tenido tiempo de transformarse en hematites. El ciclo del segundo extracto rojo de El Kef-2 es distinto. Es igualmente irreversible y la curva de enfriamiento indica que todas las fases originales se han transformado en hematites, con una temperatura de Curie de 666° C (660° C si se calcula a partir de la curva de calentamiento), pero la curva de calentamiento es distinta. La caída en la imanación debida a la goethita es muy evidente, indicando una temperatura de Curie de 104° C. También es

Difracción de rayos X

Como se ha comentado en el apartado anterior, los ciclos termomagnéticos de la lámina de impacto de El Kef presentan unos aumentos de la imanación o jorobas a unas temperaturas compatibles con la presencia de lepidocrocita u otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos originales en las muestras. Para intentar confirmar su presencia se han realizado medidas complementarias de difracción de rayos X en extractos de material rojizo de la lámina de impacto, tanto de El Kef-1 como de El Kef-2. Estas medidas fueron realizadas por Belén Soutullo, responsable del Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. En un primer momento, se realizaron medidas en muestras no orientadas (previamente pulverizadas manualmente en un mortero de ágata). Los resultados pueden observarse en la Figura 5.2.27. En El Kef-1 se detectaron reflexiones debidas a la presencia de cuarzo, yeso, algún filosilicato probablemente del grupo de las caolinitas (que en la figura, por simplicidad, aparece como caolinita), goethita y hematites. No se detectaron reflexiones significativas debidas a otros minerales. En El Kef-2 los minerales identificados son yeso, goethita y hematites, sin evidencias claras de ningún otro. Esta mineralogía coincide perfectamente con lo que sabemos de la sección y de la lámina de impacto: las arcillas dominantes en la sección son caolinitas; la lámina de impacto se encuentra empaquetada entre dos capas de yeso autigénico (muy bien preservadas en El Kef-2), siendo normal que el extracto manual de material rojizo de la lámina de impacto incluya restos importantes de estos minerales; y las fases magnéticas principales detectadas mediante magnetismo de rocas son, claramente, goethita y hematites.

No se observan evidencias de pirita ni de las espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. Tanto los experimentos termomagnéticos como la información previamente publicada sobre la mineralogía de la sección coinciden en la presencia clara de pirita. Para explicar su ausencia en los difractogramas cabe mencionar que la sensibilidad nominal de la técnica de difracción de rayos X para muestras en polvo no orientadas es del ~5%, es decir la técnica en principio no es capaz de detectar los minerales cuya proporción sea inferior al 5% de la muestra total. Este umbral es general, aunque se ve modificado por otros factores, como el poder de reflectancia de los distintos minerales: para minerales muy reflectantes como el cuarzo el umbral puede ser algo menor, mientras que para minerales poco reflectantes, como los óxidos de hierro, el umbral puede ser algo mayor. La ausencia de reflexiones debidas a la pirita indican solamente que su concentración es inferior al 5%. El mismo argumento, con mayor motivo, sirve para explicar la ausencia de reflexiones debidas a las espinelas ricas en Mg y Ni, detectadas por otros autores (Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998). La concentración de estas espinelas (~200 cristales/mg) es ciertamente muy inferior al 5%, por lo que no es extraño no detectarlas mediante difracción de rayos X. Tampoco hay indicios de lepidocrocita. Éste mineral tiene sus tres líneas principales en $d=6.26$, 3.29 y 2.47 (en orden de intensidad; ver por ejemplo www.webmineral.com o www.mindat.org), líneas que no se observan en las muestras de El Kef. Esta ausencia podría significar que no hay lepidocrocita en las muestras o simplemente, como en el caso de la pirita, que está presente en concentraciones inferiores al 5% (este umbral podría ser incluso menor para los óxidos de hierro).

Dada la ausencia de evidencia de lepidocrocita para las muestras totales no orientadas, se realizaron medidas adicionales en agregados orientados (AO). Esta técnica está especialmente indicada para la identificación de minerales con reflexiones fuertes en planos basales, fundamentalmente filosilicatos (arcillas), cuya identificación mediante la técnica estándar (muestras pulverizadas con orientaciones al azar de los granos) no es factible. Dada la estructura cristalina de la lepidocrocita y su frecuente cristalización en forma de escamas, se pensó que las reflexiones importantes serían basales, por lo que se decidió utilizar

agregados orientados. Para ello, la muestra total se disolvió en una columna de agua. Tras esperar a que decantase la fracción gruesa, se absorbió con pipeta la fracción fina en suspensión, se vertió la disolución absorbida en una placa y se dejó sedimentar y secar a temperatura ambiente, para obtener una muestra rica en arcillas y otros minerales de grano fino con los planos basales preferentemente orientados en paralelo a la placa. Estas muestras fueron sometidas a difracción de rayos X. Los resultados pueden observarse en la Figura 5.2.28.

De nuevo se observa que no hay ni rastro de las líneas de reflexión principales de la lepidocrocita, que deberían aparecer en las regiones señaladas por los recuadros rojos. De estos resultados se concluye, por tanto, que o bien la lepidocrocita está presente en proporciones bajas (<5%), o bien no está presente en absoluto y los aumentos de imanación observados en las curvas termomagnéticas a partir de 280-300° C se deben a otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocrystalinos (que por tanto no son detectables con difracción de rayos X).

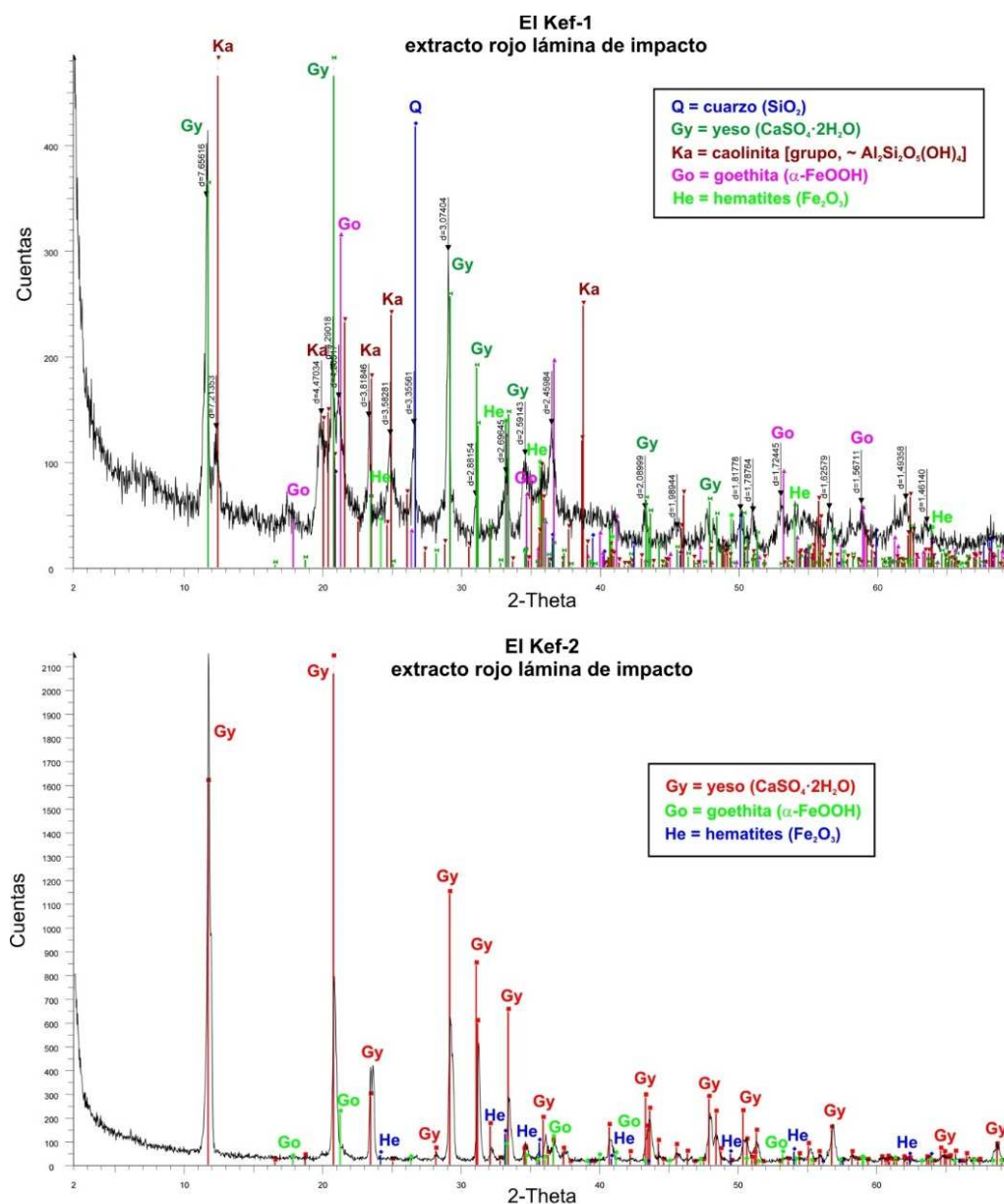


Figura 5.2.27. Resultados del análisis de difracción de rayos X (muestras en polvo, no orientadas), para extractos rojos de la lámina de impacto de El Kef-1 (arriba) y El Kef-2 (abajo).

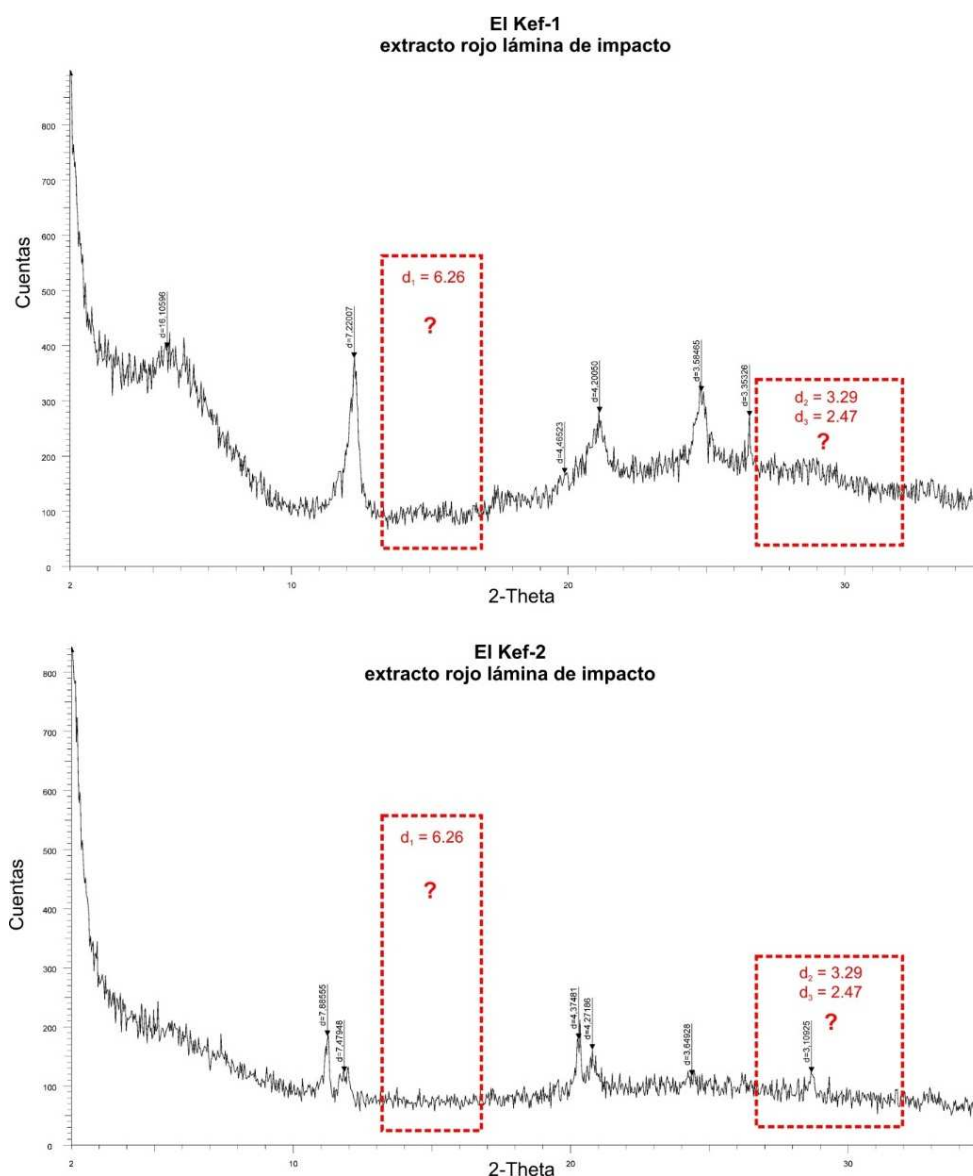


Figura 5.2.28. Resultados del análisis de difracción de rayos X (agregados orientados), para extractos rojos de la lámina de impacto de El Kef-1 (arriba) y El Kef-2 (abajo). Los recuadros rojos indican la región donde deberían observarse las líneas principales de la lepidocrocita.

Interpretación de los resultados y discusión

La lámina de impacto de El Kef se encuentra muy enriquecida en material ferromagnético, distinguiéndose muy claramente dos contribuciones a partir de las curvas de IRM: una fase de baja coercitividad y otra fase de muy alta coercitividad (que controla los valores de H_{cr}). La fracción de alta coercitividad domina las propiedades magnéticas en la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-1, mientras que la fase de baja coercitividad se hace especialmente evidente en la muestra total de la lámina de impacto de El Kef-2 y en los extractos de material rojo de ambos cortes. Aunque las curvas termomagnéticas no permiten una identificación unívoca de la fase de baja coercitividad, son compatibles con las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni que sabemos son abundantes en la sección (Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998). En cuanto a la contribución de alta coercitividad, los resultados indican claramente que se trata de una mezcla de goethita y hematites, y que una fracción importante de estas fases está en estado superparamagnético a temperatura ambiente con tiempos de relajación del orden de minutos. Esto indica que una fracción significativa de las fases de alta coercitividad tiene tamaños de granos muy finos, del

orden de unas pocas decenas de nanómetros. Además, la lámina de impacto es rica en otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (tipo ferrihidrita) y quizá contiene algo de lepidocrocita (<5 %), que no contribuyen significativamente a las propiedades ferromagnéticas (por encontrarse en estado paramagnético o superparamagnético) pero que se hacen evidentes en las curvas termomagnéticas al transformarse en maghemita/magnetita durante el calentamiento. También es evidente la presencia de pirita en la lámina de impacto de El Kef-1, aunque no se detecta en El Kef-2. La presencia de esta pirita, junto con la existencia de abundante yeso autigénico, sugiere que la lámina de impacto ha experimentado una intensa alteración diagenética o postdeposicional. Esto hace que haya que tener mucho cuidado a la hora de proponer un mecanismo de origen para las fases de alta coercitividad (goethita y hematites) y para los oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos de la lámina de impacto. En la superficie oxidante de la Tierra, el hierro es un elemento sumamente reactivo, involucrado en numerosas reacciones tanto inorgánicas como biológicas, por lo que es altamente susceptible a la removilización durante la diagénesis y la meteorización (Cornell y Schwertmann, 2003).

En otras secciones tunecinas cercanas a El Kef (El Melah, Elles I, Aïn Settara), el límite K-T viene marcado también por capas rojizas de ~3 mm de espesor, ricas en goethita y jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], identificables como correspondientes a la lámina de impacto en virtud de su contenido en iridio y espinelas meteoríticas, empaquetadas entre dos láminas de yeso claramente autigénico (Tribovillard et al., 2000; Adatte et al., 2002). En otra sección (Elles II, Adatte et al., 2002), un par de cm por encima de esta capa asociada al límite K-T aparece una segunda capa rojiza rica en goethita y yeso. Además, en el resto de materiales maastrichtienses y danienses se hallan a veces nódulos sueltos de material rojizo rico en goethita (Adatte et al., 2002), presumiblemente similares a los nódulos rojizos con interior rico en yeso identificados en El Kef en el presente trabajo (ver Capítulo 4). El yeso, la goethita y la jarosita presentes en la lámina de impacto de estas secciones tunecinas han sido interpretados por Adatte et al. (2002) como minerales autigénicos formados durante la diagénesis tardía de los sedimentos, aunque estos autores no han presentado pruebas específicas para sustentar esta afirmación, más allá de que estas asociaciones minerales tienen un origen autigénico muy frecuente. Como ya se mencionó en la descripción de la sección de El Kef (Capítulo 4), la ausencia total de anomalías geoquímicas y de espinelas meteoríticas en las capas de yeso del límite K-T, a pesar de ser contiguas a la lámina de impacto, indica claramente su origen autigénico (Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998). Tribovillard et al. (2000) han propuesto que los nódulos de jarosita de la lámina de impacto, al menos en la sección de Aïn Settara estudiada por ellos, se han formado por oxidación a partir de nódulos de pirita originales y proponen un origen diagenético para esta pirita, que precipitaría gracias a las condiciones reductoras en el horizonte anóxico de los sedimentos. La formación de jarosita a partir de pirita por oxidación controlada por microorganismos es un fenómeno conocido (Konhauser, 2007).

El resto de materiales de la sección es también rico en pirita y goethita, con parte de esta goethita también en estado superparamagnético y por tanto con tamaños de grano finos. La presencia de pirita a lo largo de toda la sección probablemente implica condiciones relativamente reductoras y elevados valores de SO_4^{2-} en el horizonte anóxico de los sedimentos, conducentes a la precipitación de pirita durante la diagénesis temprana, tanto en el Maastrichtiense terminal como en el Daniense basal. Esto es compatible con tasas de sedimentación elevadas, aporte de materia orgánica elevado o una combinación de ambos factores (Berner, 1984). Ambos fenómenos parecen darse en El Kef, que presenta una capa de arcilla del límite K-T considerablemente expandida, lo que indica tasas de sedimentación relativamente altas (Robin et al., 1991; Adatte et al., 2002) y también valores relativamente elevados de carbono orgánico total (TOC), especialmente en la capa arcillosa (Keller y Lindinger, 1989; Adatte et al., 2002). En algunos niveles a lo largo de la sección, parte de esta pirita parece que se ha oxidado generando cantidades apreciables de goethita, siendo claramente apreciable su señal magnética, que consiste en un aumento de la importancia relativa de

la fracción de ferromagnéticos de alta coercitividad y caídas de la imanación por debajo de los 120° C en las curvas termomagnéticas de calentamiento, así como caídas alrededor de los 300-400° C, debidas a la transformación de esa goethita en hematites. También es significativo el hecho de que al menos algunos de estos niveles ricos en goethita presentan cantidades importantes de yeso, apreciables en campo a simple vista en forma de nódulos. En la Figura 5.2.29 se representan los datos de abundancia de goethita a lo largo de la sección de El Kef reportados por Adatte et al. (2002). Si se comparan con los datos de magnetismo de rocas presentados aquí se comprueba que son perfectamente coherentes entre sí, indicando una importante fracción de goethita, con picos fluctuantes, tanto en los últimos 50 cm del Maastrichtiense como en los primeros 50-100 cm del Daniense.

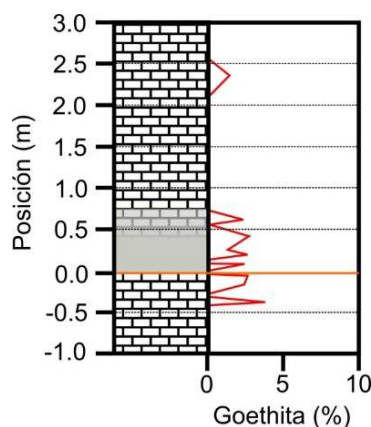


Figura 5.2.29. Abundancia de goethita a lo largo de El Kef, según los datos de Adatte et al. (2002).

Tanto la goethita como los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocrystalinos pueden formarse perfectamente a partir de la pirita por oxidación, ya que se trata de los productos de oxidación (a baja temperatura) más comunes de todo tipo de minerales ricos en hierro (Cornell y Schwertmann, 2003). De igual modo el yeso también puede generarse a partir de la pirita si además se tiene una fuente de calcio, como es el caso de los sedimentos calcáreos de El Kef. La oxidación de la pirita en un ambiente acuoso producirá la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que favorecerá la disolución de los carbonatos, conduciendo a la formación de un ambiente rico en iones sulfato (SO_4^{2-}) y calcio (Ca^{2+}), a partir de los cuales la precipitación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es posible. Este mecanismo “no evaporítico” de formación del yeso a partir de la pirita es bien conocido (Bain, 1990; Roberts y Weaver, 2005; Hoareau et al., 2011). Por otro lado, la coexistencia de pirita y yeso autigénicos formados ambos durante la diagénesis temprana de sedimentos marinos es también posible si se dan condiciones adecuadas, por ejemplo una diagénesis inicial dominada por condiciones reductoras (precipitando pirita) seguida de un cambio a condiciones más oxidantes, favoreciendo la oxidación de parte de esa pirita y la formación de yeso (Siesser y Rogers, 1976; Muza y Wise, 1983; Pirlet et al., 2010).

La formación de la goethita y del yeso por oxidación de parte de la pirita a lo largo de toda la sección de El Kef podría haberse producido, en principio, en tres etapas distintas. La primera posibilidad es que se hubiese producido también durante la diagénesis temprana del sedimento, antes de que éste quedase litificado, si por algún motivo las condiciones en el sedimento hubiesen cambiado a oxidantes. Por ejemplo, una caída significativa en la tasa de sedimentación o en el aporte de materia orgánica al fondo marino habría producido un ensanchamiento progresivo del horizonte óxico hacia abajo en la columna de sedimento, originando la migración de un frente de oxidación y causando la oxidación de parte de la pirita previamente depositada. Una segunda posibilidad es que la oxidación de la pirita se hubiese producido durante una fase más tardía de la diagénesis, por ejemplo por circulación de fluidos oxidantes durante la exhumación tectónica

de los materiales. Una tercera posibilidad es que dicha oxidación sea reciente y debida a la meteorización (*weathering*) de los materiales al aflorar y quedar expuestos a la atmósfera y las aguas superficiales.

El origen del yeso, de la goethita, de la hematites y de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos de la lámina de impacto podría deberse a alguno de estos mismo procesos, o a una combinación de ellos. En el caso del yeso de la lámina de impacto, además, hay otra posibilidad. Recientemente, Hoareau et al. (2011) han analizado las condiciones de formación de yeso en sedimentos oceánicos de todo el globo a partir de los datos del *Ocean Drilling Program*, encontrando que hay diferentes situaciones en las que el contenido en iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} de las aguas intersticiales de los sedimentos puede alcanzar los valores de saturación frente al yeso, causando su precipitación. Una posibilidad indicada por estos autores es la abundancia anómala de iones Ca^{2+} procedentes de la alteración diagenética de materiales volcánicos depositados en los sedimentos marinos. En el caso del límite K-T, los vidrios de impacto depositados en la lámina de impacto son de dos tipos: un tipo rico en silicatos y otro rico en calcio (Sigurdsson et al., 1991; Smit et al., 1992a; Smit, 1999; Bauluz et al., 2000, 2004). La coexistencia de ambos tipos ha sido interpretada como debida a que el material terrestre excavado por el impacto de Chicxulub incluye tanto una cobertera sedimentaria calcárea (de donde procederían los vidrios ricos en Ca) como materiales silicatados de la corteza y manto más superficial (de donde procederían los vidrios más máficos). Por tanto no sería imposible que durante la diagénesis de los vidrios depositados en la lámina de impacto se estableciesen condiciones favorables a la precipitación de yeso autigénico (esto podría explicar también la presencia de yeso en la lámina de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya; Martínez-Ruiz, 1994; ver la descripción de las secciones). A pesar de esta posibilidad, hay un dato que indica que al menos parte del yeso de la lámina de impacto se formó durante la diagénesis tardía del sedimento. En El Kef-1 el yeso de la lámina de impacto se encuentra en forma de cristales macroscópicos sueltos y desorganizados, pero en El Kef-2 el yeso forma dos láminas muy bien desarrolladas paralelas al plano de estratificación. Dentro de estas láminas, los cristales de yeso han crecido perpendiculares al plano de estratificación. Esta disposición hace pensar que el yeso ha crecido en una etapa compresiva de la tectónica que ha hecho que el contacto entre las margas maastrichtienses y las arcillas del límite K-T funcionase como lámina de despegue, favoreciendo la circulación de fluidos a través del contacto y la formación de una vena de alteración paralela al plano de estratificación (tipo vena antitaxial) en la que el yeso ha crecido para rellenar el espacio disponible. Es sabido que la migración de fluidos controlada por la tectónica puede hacer precipitar venas de yeso, siendo usual que estas venas queden secuestradas por discontinuidades mecánicas en los sedimentos, ya sean fallas o, como en nuestro caso, por la transición de las margas maastrichtienses a arcilla del límite K-T, con una caída tan fuerte en carbonatos y por tanto un cambio brusco en dureza y plasticidad del material (ver por ejemplo Philipp, 2008). Parece razonable pensar que la formación del yeso de la lámina de impacto durante la diagénesis, ya sea temprana o tardía, se puede haber producido, al menos parcialmente, a partir de la pirita: mientras que en El Kef-1 se detecta pirita y las láminas de yeso no están bien desarrolladas, en El Kef-2 hay láminas de yeso muy desarrolladas y no se detecta pirita.

Los datos y los argumentos expuestos sugieren que la goethita, la hematites y los oxi-hidróxidos de hierro amorfos y nanocristalinos de la lámina de impacto (así como la goethita, muy similar, del resto de materiales de la sección) pueden ser minerales autigénicos. No obstante, otros autores (Wdowiak et al., 2001), quienes detectaron goethita superparamagnética en la lámina de impacto de El Kef mediante espectroscopía Mössbauer, la interpretaron como una fase meteorítica relict original formada por condensación-cristalización en la pluma de impacto. Sobre esto se discutirá extensamente en el Capítulo 6.

Como se ha visto, se ha detectado pirita tanto en la lámina de impacto como en el resto de materiales de la sección, apuntando a condiciones generales reductoras durante la diagénesis temprana de los

sedimentos tanto en el Maastrichtiense terminal como en el Daniense basal. Cabe preguntarse si en este contexto la lámina de impacto muestra alguna característica especial en lo referente a la concentración de pirita. En la Tabla 5.2.2 se recogen los valores de la imanación máxima medida en los picos de las jorobas observadas en las curvas termomagnéticas de calentamiento, tanto los valores de las jorobas debidas a la transformación de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos ($M_{\text{Fe-Ox}}$) como los de las jorobas debidas a la transformación de la pirita (M_{pirita}). Estos valores de imanación pico serán proporcionales a la cantidad de magnetita/maghemita generadas durante las transformaciones, que a su vez será proporcional, en primera aproximación, a la cantidad de la fase precursora. Se observa claramente que los valores de M_{pirita} son mayores en la lámina de impacto de El Kef-1 que en el resto de materiales maastrichtienses y danienses. Esto indica que en la lámina de impacto hay más pirita que en el resto de materiales.

Tabla 5.2.2. Valores de imanación en los máximos de las jorobas de transformación de los oxi-hidróxidos de hierro ($M_{\text{Fe-Ox}}$) y la pirita (M_{pirita}) en maghemita/magnetita para las muestras de El Kef.

Muestra	Litología	$M_{\text{Fe-Ox}}$ ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	M_{pirita} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
KEF1+130+150 cm	Margas Daniense, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0108
KEF1+60+70 cm	Margas Daniense, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0067
KEF1+30+35 cm	Arcilla límite K-T, altas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0140
KEF1+16+18 cm	Arcilla límite K-T, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0074
KEF1+12+14 cm	Arcilla límite K-T, altas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0078
KEF1+5+6 cm	Arcilla límite K-T, altas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0082
KEF1+4+5 cm	Arcilla límite K-T, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0136
KEF1+0+1 cm vr	Lámina de impacto muestra total	0.0380	0.0282
KEF1+0+1 cm r	Lámina de impacto extracto rojo	0.2962	0.2329
KEF2+0+1 cm ayr	Lámina de impacto muestra total	0.0092	-
KEF2+0+1 cm r	Lámina de impacto extracto rojo	0.2910	-
KEF2+0+1 cm r2	Lámina de impacto extracto rojo 2	0.0963	-
KEF1-2-3 cm	Margas Maastrichtiense, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0055
KEF1-13-15 cm	Margas Maastrichtiense, altas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0070
KEF1-25-30 cm	Margas Maastrichtiense, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0052
KEF1-30-35 cm ar	Margas Maastrichtiense, altas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0032
KEF1-40-50 cm	Margas Maastrichtiense, bajas $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr}	-	0.0058

5.3. STEVNS KLINT

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En Stevns Klint sólo se han analizado tres muestras, todas correspondientes a las capas arcillosas que representan el límite K-T (capas II, IIIA y IIIB). Como se aprecia en la Figura 5.3.1, la capa IIIA está asociada a un fuerte incremento de la susceptibilidad, de casi un orden de magnitud. También se observa un aumento en la IRM_{500mT} , aunque de mucha menor importancia y que además se mantiene en la capa IIIB. La coercitividad de la remanencia aumenta ligeramente en la capa IIIA, pasando de los 22 mT observados en el Maastrichtiense terminal (capa II) a 25 mT en la capa IIIA y 28 mT en la capa IIIB (ver también la Tabla A.1.7 del Apéndice A.1). Correlacionado negativamente con la coercitividad de la remanencia, el S_{100mT} experimenta un ligero descenso en los materiales rojizos de la capa IIIA y un descenso algo mayor en la arcilla oscura de la capa IIIB.

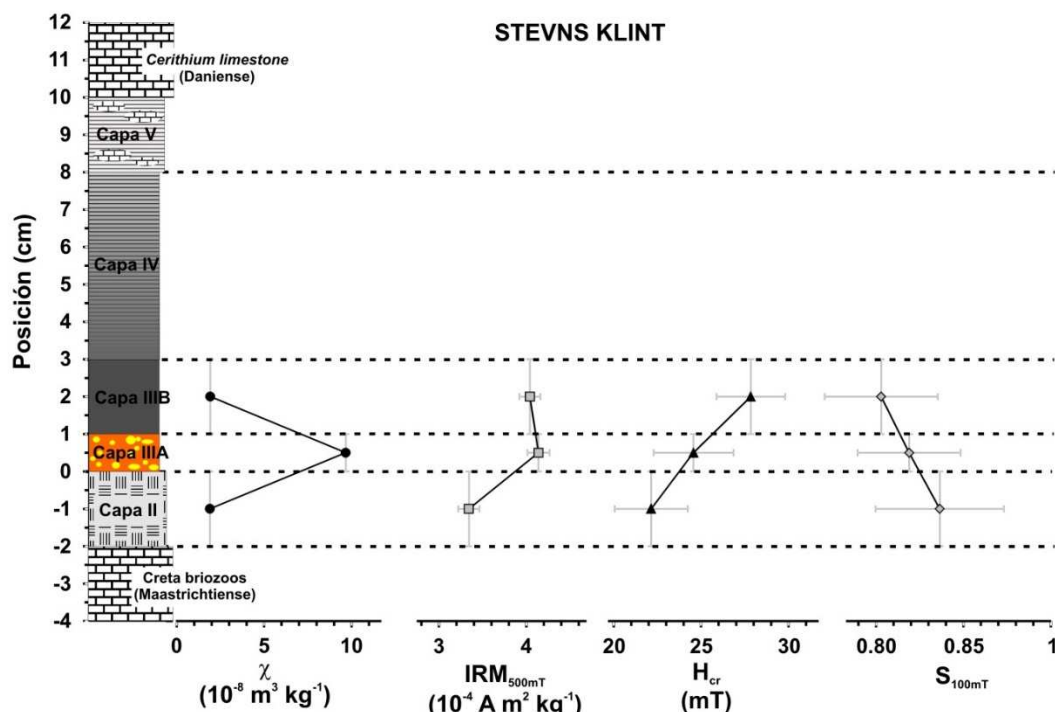


Figura 5.3.1. Variación estratigráfica de parámetros magnéticos en Stevns Klint. Para la descripción de las capas ver el apartado 4.2.6.

Curvas de adquisición y desimanación de la IRM

En la Figura 5.3.2 se observan las curvas de adquisición de la IRM de las tres muestras analizadas. Corresponden a las curvas de desimanación DC de la IRM, invertidas y normalizadas, de los correspondientes ciclos de remanencia medidos con el *Coercivity Spectrometer*. El ruido de las curvas es importante, consecuencia de la baja intensidad de las muestras. Las tres son muy similares, indicando que la muestra está dominada por una fase de baja coercitividad de la remanencia que se encuentra muy próxima a la saturación por debajo de 300 mT. A pesar de la similitud entre muestras, se aprecia una tendencia: la curva de SK-II está ligeramente por encima de la de SK-IIIA y ésta ligeramente por encima de SK-IIIB. Esto se aprecia mejor con una escala logarítmica para el campo aplicado. Esta tendencia indica un espectro de coercitividades de la remanencia que se va desplazando hacia campos ligeramente mayores, lo cual aparece reflejado en los valores crecientes de la H_{cr} y decrecientes del S_{100mT} .

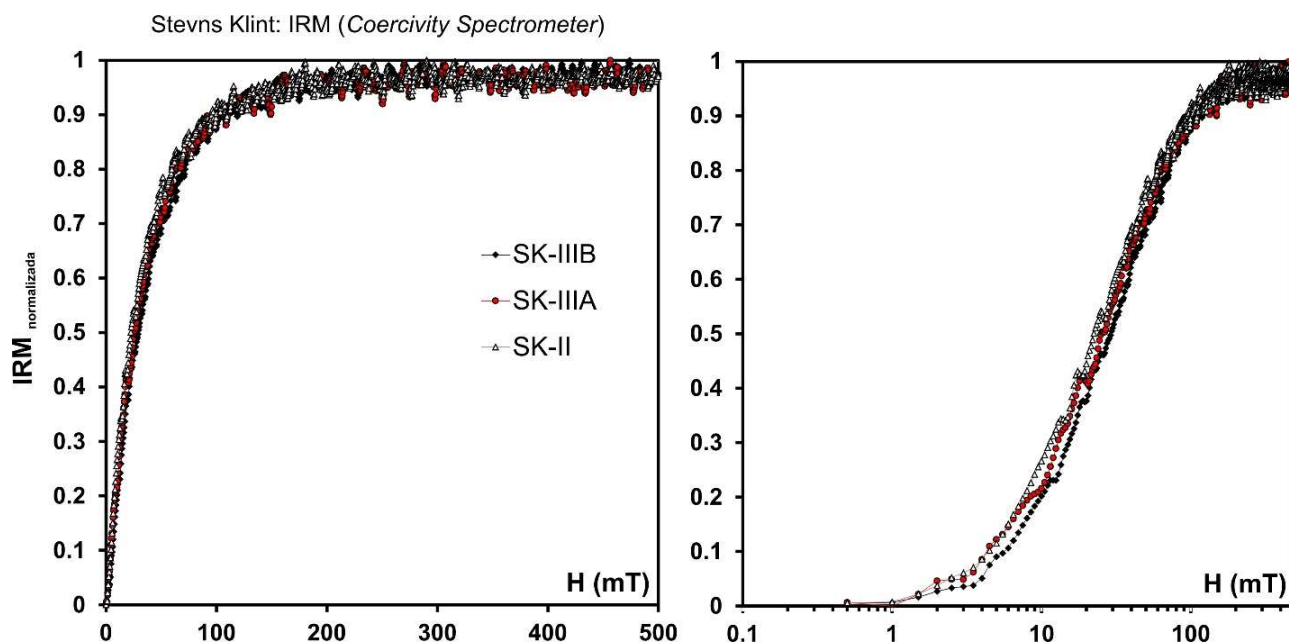


Figura 5.3.2. Curvas de IRM de las muestras de Stevns Klint, medidas con el Coercivity Spectrometer. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, el campo aplicado en escala logarítmica. Las curvas representadas son las de desimación DC (direct current back-demagnetization) de la IRM, invertidas y normalizadas por el valor máximo.

Se observa además que las ramas de relajación de la IRM (la parte de los ciclos medida cuando el campo aplicado disminuye desde su valor máximo de 500 mT hasta 0) presentan caídas apreciables cuando el campo aplicado desciende por debajo de 40 mT (ver Figura 5.3.3). Esto indica que una parte del material se encuentra en estado superparamagnético para los tiempos típicos del experimento de IRM (minutos).

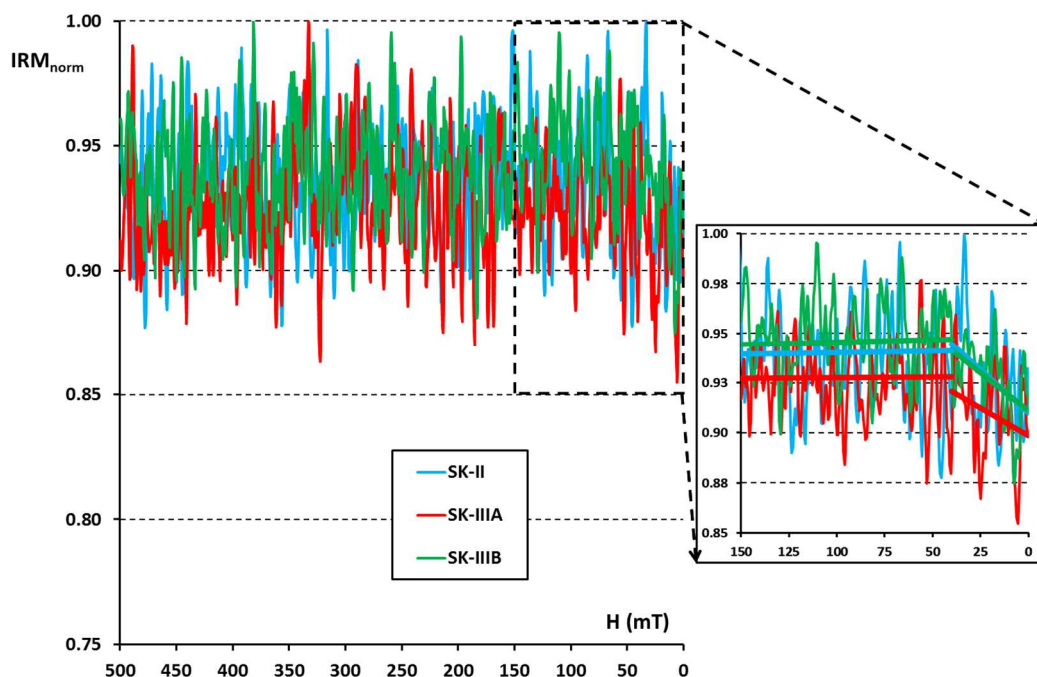


Figura 5.3.3. Relajación de la IRM para las muestras de Stevns Klint. A la derecha, un zoom sobre la parte final de las curvas, donde se muestran los ajustes lineales (por mínimos cuadrados) entre 500 y 40 mT (líneas subhorizontales) y entre 40 y 0 mT (líneas decrecientes).

Por último, a pesar de que las muestras se encuentran muy próximas a la saturación en el campo máximo de 500 mT, parece apreciarse una ligera tendencia ascendente en las curvas de IRM a campo alto, lo que indicaría la presencia de una pequeña fracción de material de alta coercitividad.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis de las muestras (Figura 5.3.4) son ruidosos, por la baja proporción de material ferromagnético, son estrechos y presentan una fuerte tendencia lineal, indicando que se encuentran dominados por las fracciones paramagnética y/o superparamagnética, aunque en todos se observa el efecto de una pequeña fracción ferromagnética. A pesar del elevado ruido instrumental, los datos parecen apuntar a que los ciclos corregidos por fracción paramagnética no son cerrados. De ser así, esto sería evidencia de la presencia de una fracción de material de alta coercitividad.

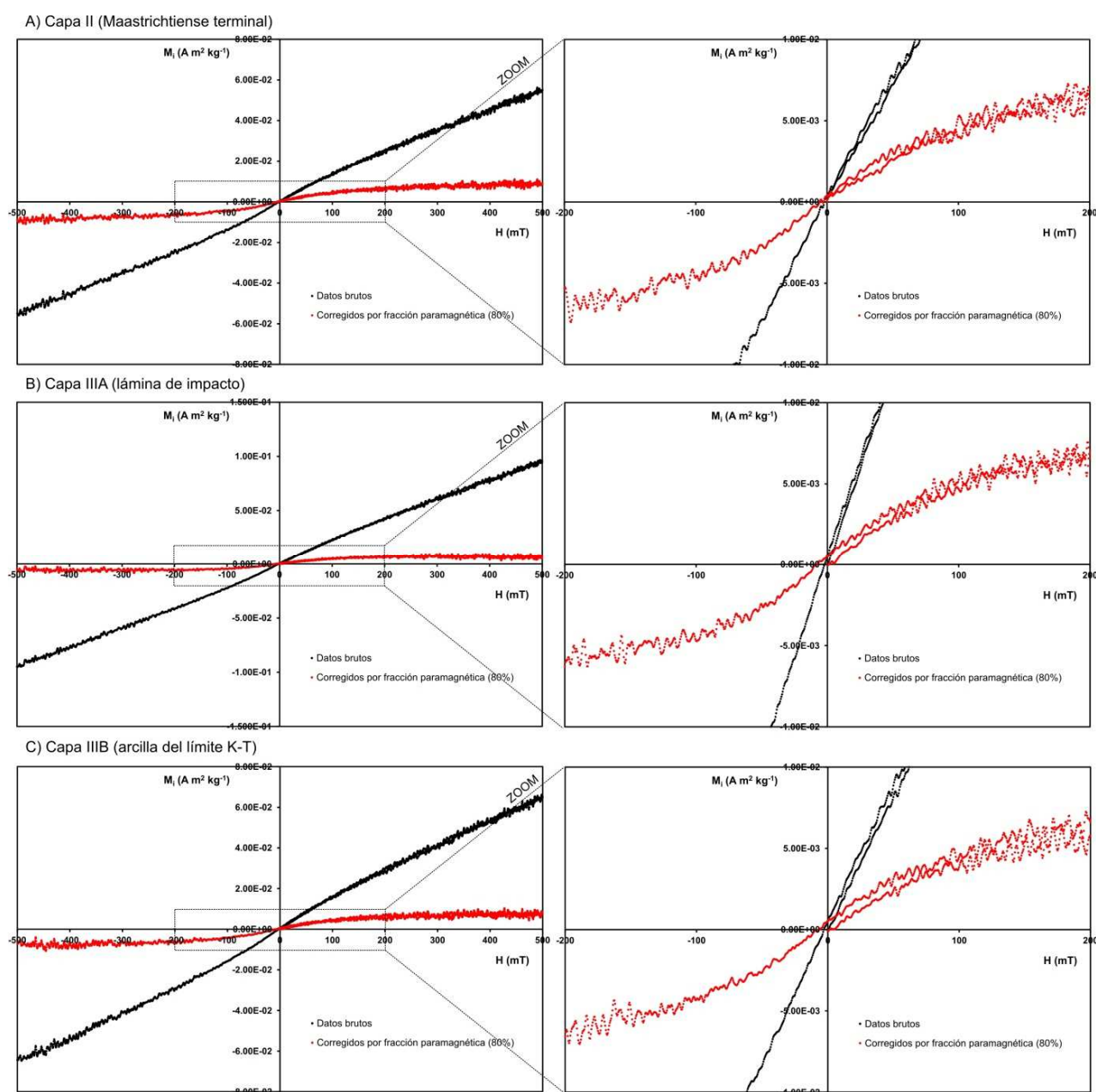


Figura 5.3.4. Ciclos de histéresis para las muestras de Stevns Klint: A) Capa II, Maastrichtiense terminal; B) Capa IIIA; C) Capa IIIB. A la izquierda, ciclos completos; a la derecha, ampliaciones entre -200 y 200 mT. En negro, datos originales; en rojo, tras efectuar la corrección por fracción paramagnética.

Combinando la información proporcionada por los ciclos de histéresis y los de remanencia se puede dibujar un diagrama de Day para las tres muestras de Stevns Klint (Figura 5.3.5). Las tres muestras caen en la parte baja de la región PSD, o en la parte de las curvas de mezcla SD+MD (Dunlop, 2002) correspondiente a mayor proporción de material multidominio. Los tamaños de grano más finos (más SD) parecen corresponder a la muestra de la capa IIIA.

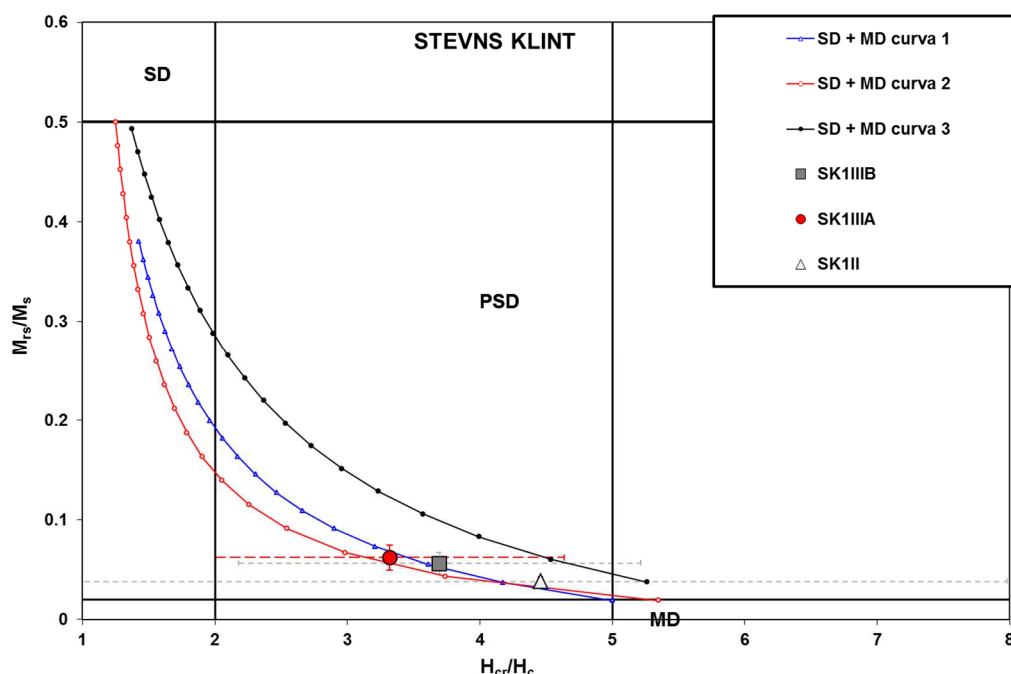


Figura 5.3.5. Diagrama de Day para las muestras de Stevns Klint, con los límites y curvas calculados por Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnéticos sobre cuatro muestras: una muestra de la capa II (SK-II); dos muestras distintas de la capa IIIA (SK-IIIA-1 y SK-IIIA-2); y una muestra de la capa IIIB (SK-IIIB). Los resultados se recogen en las Figuras 5.3.6 (ciclos completos) y 5.3.7 (sólo las curvas de calentamiento, para apreciarlas mejor). Todos los ciclos medidos presentan características similares, la principal de las cuales es la aparición de un aumento en la imanación o joroba a partir de 400° C. Esta joroba alcanza un máximo en 500-515° C y luego la imanación disminuye rápidamente por debajo de 585-600° C, temperatura que corresponde a la T_c de la magnetita. Esta joroba, ya observada en algunas de las secciones anteriormente tratadas, es típica de la transformación de pirita en magnetita. Las curvas de enfriamiento y los segundos ciclos termomagnéticos indican que la única fase evidente después del primer calentamiento tiene temperaturas de Curie ligeramente inferiores a 600° C, identificándola como magnetita. El comportamiento típico de la pirita en los experimentos termomagnéticos puede observarse en el Apéndice A.2. En ese mismo apéndice puede observarse que también la siderita, al ser calentada en atmósfera normal por encima de 400° C, se transforma en magnetita, transformación que en los ciclos termomagnéticos queda reflejada como una joroba muy similar a la resultante de la transformación de la pirita en magnetita. Dado que en las capas analizadas en Stevns Klint se ha detectado la presencia tanto de pirita como de siderita (Christensen et al., 1973, ver la descripción de la sección en el apartado 4.2.6), es posible que ambas contribuyan a la forma de los ciclos de las muestras de Stevns Klint, aunque consideramos más probable que la fase principal sea la pirita, dada su abundancia en las muestras (la siderita, aunque presente, es un constituyente de mucha menor importancia).

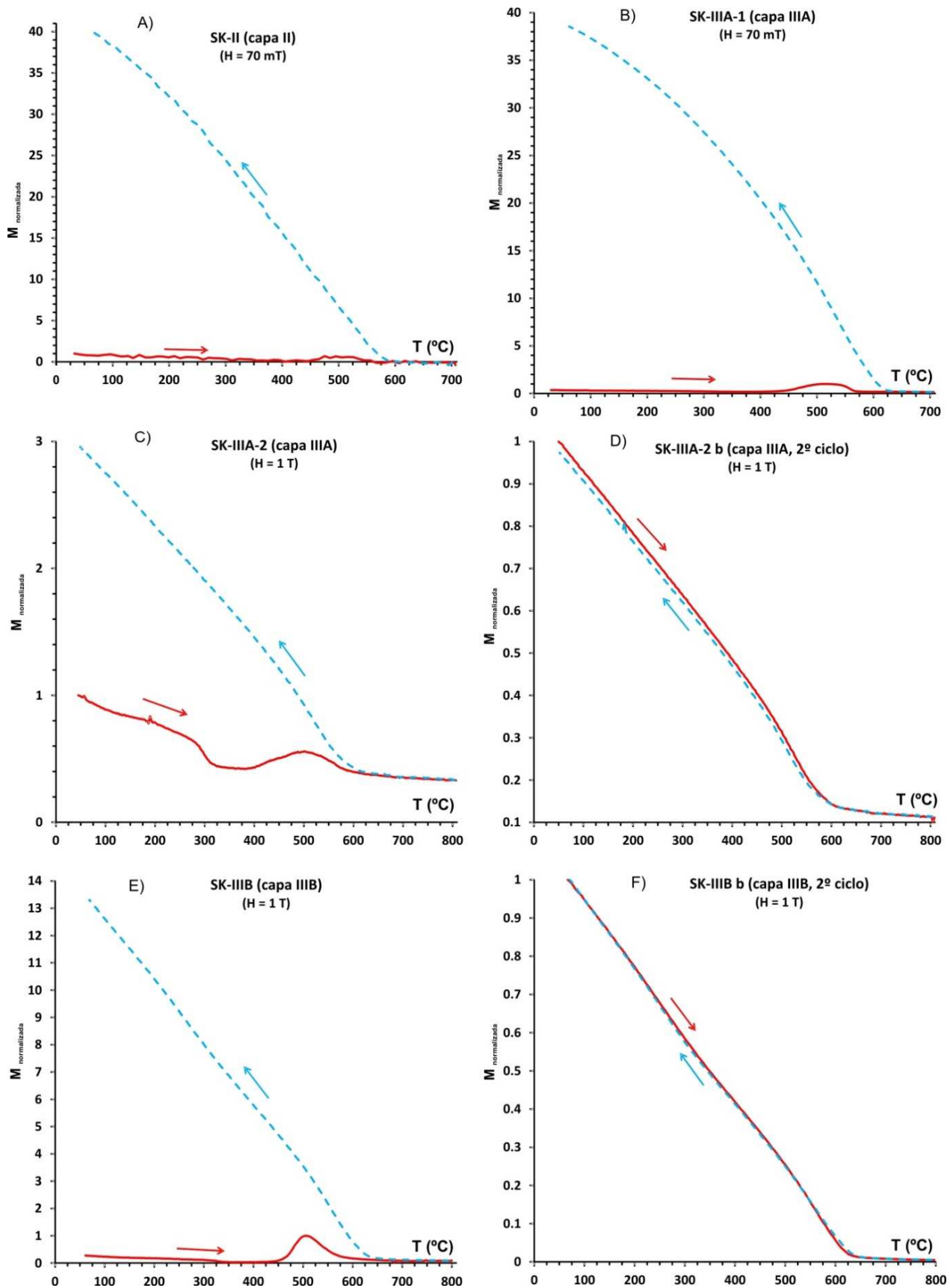


Figura 5.3.6. Ciclos termomagnéticos de las muestras de Stevns Klint. A) Primer y único ciclo para la muestra SK-II (capa II; $H = 70$ mT, 40 K/min, hasta 700°C). B) Primer ciclo para la muestra SK-III A-1 (capa IIIA; $H = 70$ mT, 40 K/min, hasta 700°C). C) y D) Primer y segundo ciclos para una segunda muestra de la capa IIIA (muestra SK-III A-2; $H = 1$ T, 40 K/min, hasta 800°C). E) y F) Primer y segundo ciclos termomagnéticos para la muestra SK-III B (capa IIIB; $H = 1$ T, 40 K/min, hasta 800°C).

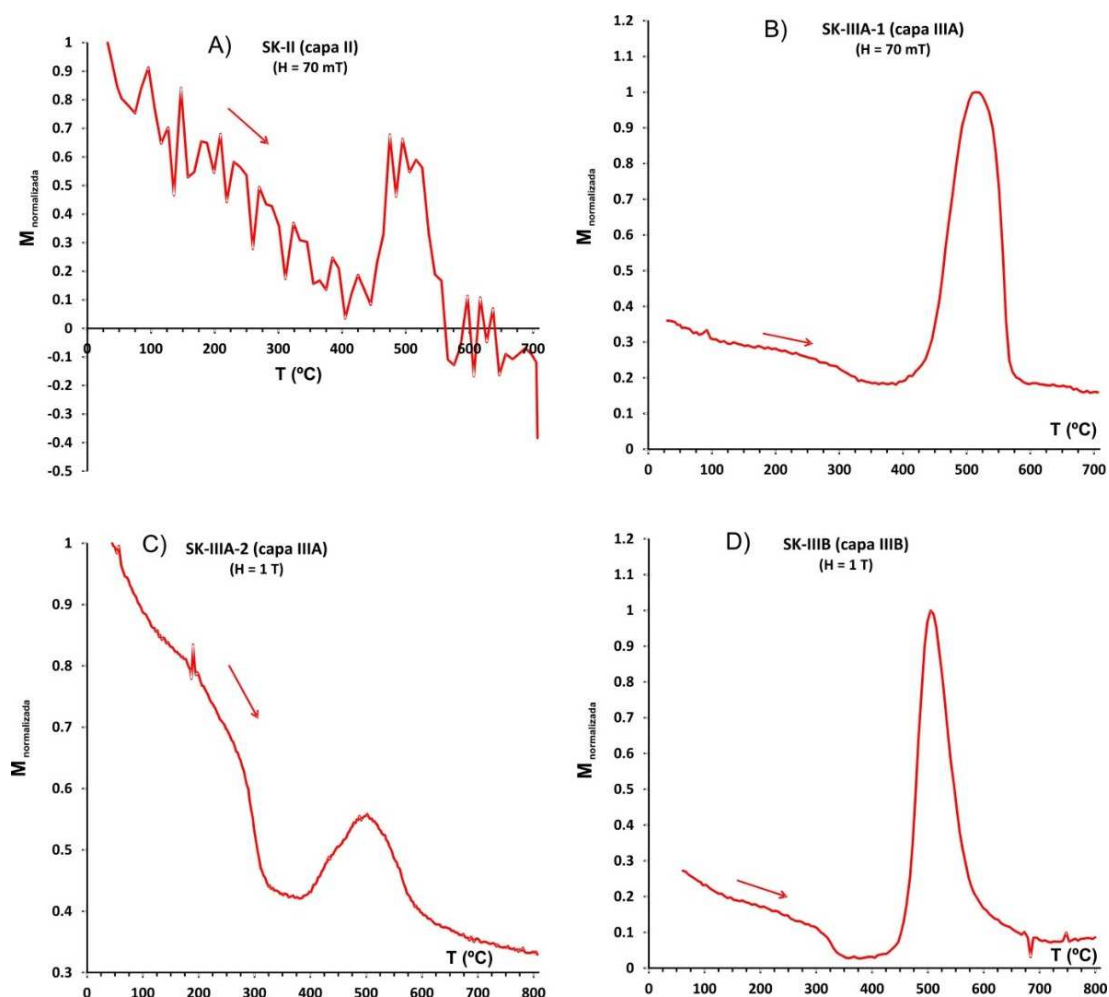


Figura 5.3.7. Curvas de calentamiento de los primeros ciclos termomagnéticos para las cuatro muestras analizadas.

En la muestra de la capa II el ciclo termomagnético, muy ruidoso, no revela ninguna otra fase magnética aparte de esta pirita con posible contribución de siderita. Los ciclos de las muestras de las capas IIIA y IIIB, sin embargo, sí indican la presencia de una fase adicional: se observan caídas importantes de la imanación por debajo de 120°C y entre 280 y 350°C . Estas caídas son típicas de la goethita, la primera ($<120^{\circ}\text{C}$) debida a su temperatura de Curie y la segunda (250 - 400°C) debida a su transformación en hematites (para una discusión de cómo la transformación goethita \rightarrow hematites produce una caída en la imanación de saturación por encima de la T_c de la goethita, ver el apartado 5.1.1 y Dekkers, 1988). En el Apéndice A.2 se recogen los resultados de experimentos realizados sobre distintas muestras de goethita, apreciándose lo general de este comportamiento. Como evidencia adicional a favor de la presencia de goethita en las muestras de las capas IIIA y IIIB cabe señalar que las caídas en 120 y 280 - 350°C son bastante suaves en el caso de la muestra SK-III A-1, que se midió con un campo aplicado de sólo 70 mT y por tanto muy inferior al necesario para saturar la imanación de la goethita. Para la muestra SK-III A-2, medida con un campo de 1 T, esas mismas caídas son mucho más importantes, lo que indica que la fase responsable es de alta coercitividad, como es el caso de la goethita.

Por último, aunque dos de las muestras de Stevns Klint fueron calentadas hasta 800°C , en ninguna de ellas se observa ninguna caída importante de la imanación por encima de 700°C , lo que indica que, según estos experimentos, no hay ninguna evidencia de la presencia de partículas de Fe-Ni, cuyas temperaturas de Curie deberían estar en el rango 700 - 770°C .

Experimentos a baja temperatura

Una muestra de la capa IIA fue sometida a experimentos a baja temperatura. Como en otras secciones, la muestra fue primero enfriada en campo nulo hasta 4.5 K. A esa temperatura se midió su imanación a medida que el campo externo variaba desde 0 hasta 9 T y de ahí otra vez a 0 T, obteniendo una parte del ciclo de histéresis a esa temperatura. Así, se imprimió a la muestra una imanación remanente de saturación a 4.5 K ($SIRM_{4.5\text{ K}}$). A continuación, y siempre en campo nulo, se calentó la muestra desde los 4.5 K hasta temperatura ambiente, midiendo la evolución de la SIRM durante el calentamiento. Los resultados de este experimento pueden verse en la Figura 5.3.8.

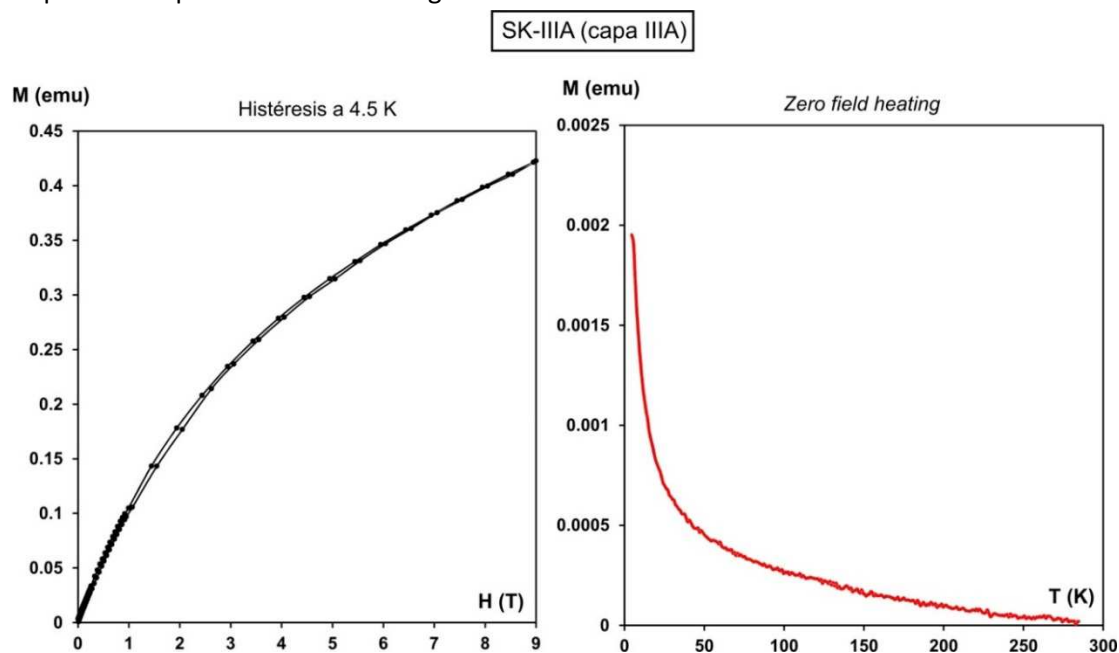


Figura 5.3.8. Izquierda: “mitad” del ciclo de histéresis medido a 4.5 K. Derecha: evolución de la imanación remanente de saturación adquirida a 4.5 K a medida que la muestra se calienta hasta temperatura ambiente (zero field heating).

Se observa que el ciclo de histéresis a 4.5 K no parece cerrado hasta campos muy altos de ~ 7 T, lo que indica que la fase magnética principal es de muy alta coercitividad, más concretamente goethita. La evolución de la $SIRM_{4.5\text{ K}}$ durante el calentamiento en campo nulo indica una caída fuerte entre 4.5 y 50 K, y después una caída progresiva hasta temperatura ambiente. Esta disminución progresiva es compatible con la presencia de goethita de grano muy fino, superparamagnética a temperatura ambiente y cuya imanación se va bloqueando a temperaturas inferiores.

Interpretación de los resultados y discusión

De los resultados de Stevns Klint se pueden obtener conclusiones interesantes, a pesar de que sólo se han analizado muestras procedentes de las capas II, IIIA y IIIB. En primer lugar, la capa IIIA está asociada a un incremento claro de susceptibilidad magnética, mientras que la $IRM_{500\text{ mT}}$ sólo muestra un incremento muy leve. Esto indica que la mayor parte de los minerales responsables del aumento de susceptibilidad deben ser paramagnéticos/superparamagnéticos y no ferromagnéticos. Esto es compatible con la abundancia de nódulos de pirita (mineral paramagnético) descrita por autores anteriores en la capa IIIA (Christensen et al., 1973) y su presencia algo más escasa en la capa IIIB.

Por otra parte, en otras secciones (Agost, Caravaca, etc.), la lámina de impacto también presenta tonalidades rojizas y se encuentra en la base de la arcilla del límite K-T, y es en ella donde se aprecian incrementos muy importantes tanto de la susceptibilidad magnética como de la IRM_{500mT} . En un principio, podría parecer que la capa IIIA de Stevns Klint sería asimilable a la lámina de impacto, pero hay que ser muy cuidadoso antes de llegar a semejante conclusión: hay que notar que sabemos positivamente que el pico de iridio no se encuentra en la capa IIIA, sino en la parte basal de la capa IIIB, y que no hay datos suficientes para discriminar si otro de los marcadores de impacto principales (los cuarzos con PDFs detectados por Bohor et al., 1987a, y Morgan et al., 2006a) se encuentra concentrado en la capa IIIA, la IIIB o ambas. Esto apuntaría a que la capa IIIA no se corresponde con la lámina de impacto de otras secciones, sino que esta correspondencia debería hacerse, si acaso, con los primeros milímetros de la capa IIIB.

La IRM_{500mT} aumenta ligeramente en la capa IIIA y un poco más en la IIIB, aumentando en correlación ligeramente la H_{cr} y disminuyendo el S_{100mT} . Esto sugiere que se incrementa la proporción de material ferromagnético de alta coercitividad en las capas IIIA y IIIB. Parte de este material, según las curvas de relajación de la IRM y los experimentos a bajas temperaturas, está en estado superparamagnético, es decir tiene tamaños de grano muy finos. Teniendo en cuenta los ciclos termomagnéticos, esta fase puede identificarse como goethita. El hecho de que esta goethita, de alta coercitividad y muy evidente en los ciclos termomagnéticos, no se aprecie claramente en las curvas de IRM (que están dominadas por una fase de menor coercitividad), indica que a temperatura ambiente la goethita debe encontrarse mayoritariamente en estado superparamagnético y por tanto no contribuye mucho a la IRM. Esta goethita superparamagnética podría contribuir de forma importante al aumento de susceptibilidad asociado a la capa IIIA.

Estos mismos ciclos termomagnéticos evidencian la presencia de pirita en la capa II y de forma mucho más abundante en las capas IIIA y IIIB, sin descartar una pequeña contribución por parte de siderita (cuya transformación en magnetita se produce en un rango de temperaturas muy similar al de la pirita, ver Apéndice A.2, y cuya presencia fue observada en Stevns Klint por Christensen et al., 1973). En la Figura 5.3.9 se han representado las primeras curvas de calentamiento, normalizadas, de las cuatro muestras analizadas. Se han añadido, mediante rectángulos coloreados, los rangos de temperatura típicos de distintas transiciones, algunas de ellas puramente magnéticas y correspondientes a la transición ferromagnetismo-paramagnetismo al alcanzar la temperatura de Curie de distintos minerales (letra cursiva), y otras mineralógicas (letra normal). Esta figura permite la interpretación de las distintas caídas que se observan en las curvas de imanación. Aparte de la pirita, las caídas por debajo de 120° C y en el rango 250-350° C permiten la identificación de goethita en las capas IIIA y IIIB. En las curvas no aparece ninguna caída clara en 675° C debida a la hematites (salvo quizás una muy leve en la muestra SK-IIIA-1), aunque sabemos que esta hematites debe estar formándose durante el calentamiento a partir de la goethita original y posiblemente también a partir de la oxidación de la magnetita generada a partir de la pirita. También, Montanari et al. (1983) indicaron la presencia de recubrimientos de hematites en algunas microesférulas de pirita en la *fish clay*. Esta ausencia de señal de la hematites en nuestros experimentos se debe, probablemente, a que la señal está dominada por la magnetita generada durante el calentamiento, oscureciendo cualquier contribución de la hematites.

Las curvas de adquisición de la IRM en las muestras originales evidencian la contribución de una fase ferromagnética de baja coercitividad en las tres capas analizadas. Esta fase domina las curvas de IRM. Los ciclos termomagnéticos no permiten identificar esta fase, aunque es muy posible que se trate de algún mineral parecido a la magnetita o a la maghemita, cuya T_c estaría en torno a 580° C y cuya contribución a los ciclos termomagnéticos quedaría completamente oscurecida por la señal de la abundante magnetita

producida a partir de la pirita. En principio, es posible que esta fase de baja coercitividad corresponda a las magnesioferritas o espinelas ricas en Mg y Ni encontradas en otras secciones y supuestamente detectadas en Stevns Klint por Morgan et al. (2006a) (aunque no por Robin et al., 1994), pero los datos presentados no permiten sacar ninguna conclusión definitiva al respecto. Lo que sí se puede concluir es que, si efectivamente se tratase de las magnesioferritas de origen meteorítico, estarían presentes en muy baja abundancia (la IRM_{500mT} es un orden de magnitud menor que la de la lámina de impacto en Agost, Caravaca, Zumaya y El Kef) y no estarían confinadas a la capa IIIA, sino que estarían presentes también en las capas II y IIIB. Consideramos más probable que se trate de magnetitas o titanomagnetitas de origen detrítico o biogénico, similares a las que se detectan en muchos otros sedimentos, y que su ligero incremento en las capas IIIA y IIIB (evidenciado por el ligero aumento en la IRM_{500mT}) se debería simplemente a la disminución en el contenido en carbonatos en estas capas respecto a la capa II. Estas posibilidades sólo podrían resolverse si se efectuasen medidas similares en muestras de Stevns Klint correspondientes a los materiales Maastrichtienses y Danienses, y no sólo de las margas/arcillas del límite K-T.

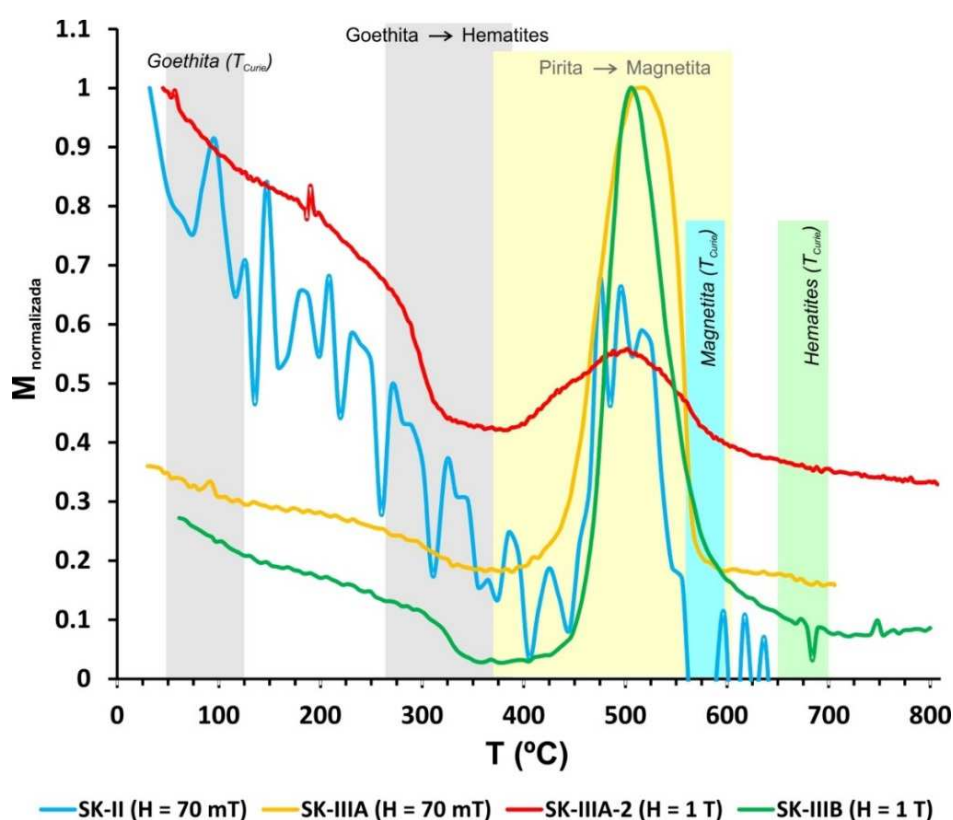


Figura 5.3.9. Primeras curvas de calentamiento de todas las muestras de Stevns Klint analizadas, junto con los rangos de temperatura típicos de distintas transiciones magnéticas y mineralógicas (rectángulos de colores).

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos aquí con los reportados por Morden (1993), que utilizó técnicas de magnetismo de rocas similares a las del presente trabajo. En primer lugar, dicho autor analizó muestras homogéneas de toda la capa arcillosa del límite K-T de Stevns Klint, es decir muestras totales de la *fish clay* que incluyen material, al menos, de las capas IIIA, IIIB y IV. Esta muestra total la dividió en dos submuestras en función del tamaño de grano: una muestra de grano fino (< 75 micras), FC-1, y otra muestra de grano grueso (> 75 micras), FC-2. Además, el autor separó extractos magnéticos de ambas muestras usando un imán intenso envuelto en plástico. Morden (1993) interpretó sus resultados como indicativos de que la señal magnética de las muestras de Stevns Klint estaba dominada por magnetita de grano fino (< 0.25 micras) en estado monodominio, con una posible contribución de pirrotina y otros sulfuros de hierro que se transforman en magnetita al ser calentados. Para facilitar la

intercomparación de resultados, en la Figura 5.3.10 se reproducen las curvas termomagnéticas y de IRM de Morden (1993).

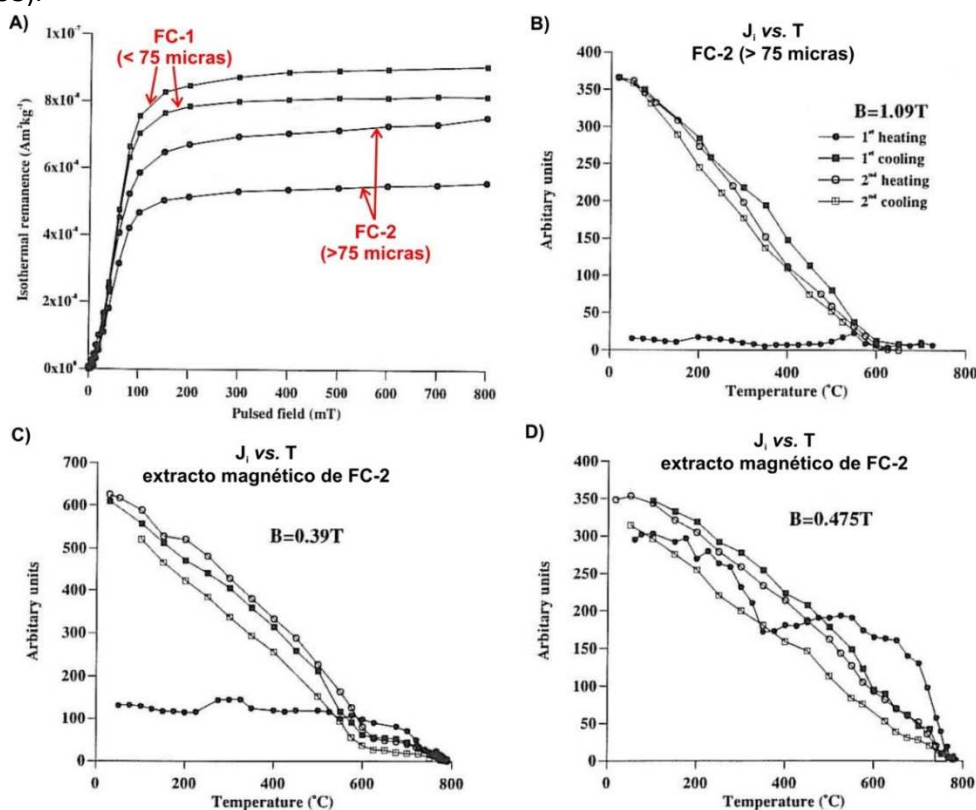


Figura 5.3.10. Resultados obtenidos por Morden (1993) en muestras de Stevns Klint. A) Curvas de adquisición de la IRM (imanador de impulsos). B) Ciclos termomagnéticos para una muestra de la fracción gruesa (FC-2), con campo aplicado de 1.09 T. C) y D) Ciclos termomagnéticos para extractos magnéticos de la muestra FC-2, con campos aplicados de 0.39 y 0.475 T, respectivamente.

La identificación de magnetita como el mineral predominante por parte de Morden (1993) se basa en sus curvas de adquisición de la IRM, que son similares a las nuestras y muestran una fase dominante de baja coercitividad. Además, este autor concluyó que los incrementos de imanación (jorobas) en las curvas de calentamiento, que también observó en el rango 450-580° C, se debían a la presencia de magnetita original con tamaños de grado fino y en estado SD. Esta interpretación parece basarse en la asunción implícita de que dichas jorobas se corresponden con picos de Hopkinson, pero hay que notar que dichos picos de Hopkinson, debidos a procesos de activación térmica cerca de la temperatura de Curie de un mineral, se observan en las curvas de susceptibilidad frente a temperatura, y no en las curvas de imanación de saturación frente a temperatura. Dado que Morden (1993) realizó sus experimentos termomagnéticos usando campos externos de 1.09, 0.39 y 0.45 T, todos ellos suficientes para saturar la imanación de la magnetita, no es correcto identificar esas jorobas como debidas a activación térmica de la magnetita cerca de su punto de Curie. Por tanto, Morden (1993) no supo identificar correctamente estas jorobas como propias de la oxidación de la pirita a magnetita, que es la interpretación que se da en el presente trabajo y que está de acuerdo tanto con el comportamiento de la pirita (ver Apéndice A.2) como con la mineralogía conocida de la sección.

Por otro lado, Morden (1993) afirma que los incrementos en la imanación que él observa en las curvas de calentamiento en el rango 200-250° C se deben la oxidación de sulfuros de hierro de grano fino y su transformación en magnetita. Esto tampoco tiene mucho sentido, pues si efectivamente se estuviese produciendo magnetita a partir de sulfuros a esas temperaturas, dicha magnetita tendría una temperatura de Curie cercana a 580° C y por tanto su imanación no disminuiría significativamente hasta acercarse a esa

temperatura, mientras que Morden (1993) observa que la imanación crece a partir de 200-250° C y a continuación disminuye hasta los 300-350° C. En nuestros experimentos, con datos de mucha mejor calidad (nótese el escaso número de puntos de medida para cada curva de Morden, 1993), no se ha detectado ningún incremento en la imanación en ese rango de temperaturas.

Morden (1993) observa también una caída en la imanación en torno a 300° C, concluyendo que se debe a la presencia de pirrotina original en la muestra, cuya temperatura de Curie se sitúa en el rango 300-330° C (ver Apéndice A.2). Nuestros datos sí muestran caídas en la imanación similares. Aunque no se puede descartar completamente que parte de estas caídas pueda deberse a la presencia de pirrotina monoclinica, o incluso a greigita (con temperaturas de Curie en torno a 330° C), hay que notar que la presencia de abundante goethita en las muestras es evidente por las caídas en la imanación que se aprecian por debajo de 120° C, y la goethita habitualmente produce también esas caídas en el rango 250-400° C al deshidratarse en hematites (ver Apéndice A.2). Por tanto, no es necesario acudir a la pirrotina o a la greigita para explicar los resultados, basta con la goethita.

Por último, Morden (1993) encontró evidencias de la presencia de partículas de Fe-Ni, con baja proporción de Ni, con temperaturas de Curie en el rango 750-770° C, en el extracto magnético de la muestra FC-2 de grano grueso (Figura 5.3.10 C y D). Nuestros ciclos termomagnéticos no muestran ninguna evidencia de la presencia de estas partículas, aunque es cierto que, debido a la escasez de material, no se han podido preparar extractos magnéticos de las muestras. Morden (1993) descarta una posible contaminación de sus muestras para explicar la presencia de estas partículas de hierro-níquel, pero resulta curioso que, según el propio autor, el mismo procedimiento de separación magnética aplicado a la fracción < 75 micras (FC-1) fue completamente inefectivo. El autor tampoco presenta ciclos termomagnéticos de esta fracción fina ni de su extracto magnético, por lo que es imposible saber si en ella también aparecen esas partículas de Fe-Ni. Es importante notar que el único otro estudio que ha reportado la presencia de partículas ricas en Fe y algo de Ni en tevn's Klint (aunque en forma de goethita con algo de Ni, no en forma de partículas metálicas; Bauluz et al., 2000), indicó tamaños de grano muy finos (<20 nm), por lo que resultaría extraño que no apareciesen también en la muestra FC-1. Estas consideraciones arrojan dudas sobre la representatividad de los resultados de Morden (1993) e indican que no se puede descartar completamente la posibilidad de que sus muestras se hubiesen contaminado durante su obtención, distribución (no fueron recogidas por el autor, sino recolectadas masivamente y repartidas en porciones de 40 g durante la 53ª reunión anual de la *Meteoritical Society* en 1992 en Copenhage) y tratamiento, máxime cuando habían sido previamente pulverizadas, tamizadas y separadas mediante imanes.

Los resultados presentados aquí son compatibles con los de Wdowiak et al. (2001), que detectaron la presencia de goethita de grano muy fino en estado superparamagnético en el límite K-T de Stevn's Klint (presumiblemente en la capa IIIA, ya que los autores, aunque no dan información detallada sobre la procedencia de las muestras, sí especifican que en las secciones europeas analizadas por ellos se tomaron muestras en las capas rojas de la base de las arcillas del límite K-T). El magnetismo de rocas indica que esta goethita no está circunscrita a la capa IIIA, sino que también aparece, al menos, en la capa IIIB. Según Bauluz et al. (2000), en las capas IIIA y IIIB se detecta la presencia de nanopartículas de óxidos de hierro de composición similar a la goethita, partículas que en la capa IIIA (aunque no en la IIIB) presentan elevadas proporciones de Ni (hasta un 10%) y algo de Zn. Es muy probable que estas nanopartículas sean las mismas que las detectadas mediante espectroscopía Mössbauer por Wdowiak et al. (2001) y mediante magnetismo de rocas en el presente trabajo. Los datos presentados aquí, no obstante, no permiten la caracterización detallada de la goethita ni de su composición o grado de sustitución catiónica, más allá de la conclusión de

que debe encontrarse mayoritariamente en estado superparamagnético a temperatura ambiente y por tanto tener tamaños de grano muy finos (< 25 nm).

Tanto Bauluz et al. (2000) como Wdowiak et al. (2001) interpretan estas nanopartículas de goethita como relictos de material meteorítico original. Aún sin entrar en comparaciones con los resultados obtenidos en otras secciones, donde hemos visto que también aparecen goethita y hematites con tamaños de grano muy finos y con evidencias de tener un origen diagenético, hay varios datos de la propia sección de Stevns Klint que apuntan a un origen diagenético y no meteorítico de esta nanofase rica en Fe. En primer lugar, todo indica que se encuentra estratigráficamente asociada a concreciones de pirita, muy abundantes en la capa IIIA y abundantes en la capa IIIB, que posteriormente a su formación han experimentado oxidación parcial (Christensen et al., 1973). En la Tabla 5.3.1 se recogen los valores de la imanación máxima del pico de las jorobas debidas a la transformación de la pirita en magnetita (que llamamos aquí M_{pirita}). En primera aproximación, la cantidad de pirita presente en las muestras puede considerarse proporcional a este valor de M_{pirita} . Comparando los valores de las distintas muestras, parece claro que la mayor abundancia de pirita se da en la capa IIIA, en la capa IIIB hay algo menos de pirita, aunque la abundancia es alta, y hay mucha menos en la capa II. La presencia de abundante pirita y carbono orgánico en la arcilla del límite K-T de Stevns Klint, la presencia de trazas de yeso, siderita y barita, así como la fina laminación y aparente ausencia de bioturbación de la arcilla sugieren condiciones anóxicas reductoras en los sedimentos durante la diagénesis temprana, con una fase de reoxidación posterior (Christensen et al., 1973). También, el desacoplamiento que existe entre el máximo de abundancia de iridio, situado en la parte basal de la capa IIIB, y el pico de otros elementos como Fe, Ni, Co, etc., que se encuentran concentrados en la capa IIIA más rica en pirita y óxidos de hierro, parece apuntar a que durante la diagénesis temprana se produjo una removilización importante de elementos, entre los cuales el Fe es especialmente sensible, y una reprecipitación de fases autígenicas como la pirita, posteriormente reoxidadas. Esta fase de reoxidación de la pirita sería responsable de la aparición de óxidos de hierro (goethita), yeso, siderita y barita, así como de la producción de H_2SO_4 que al percolar hacia abajo produciría la disolución parcial de los carbonatos de las cretas inferiores, dando origen a la capa II. Según este esquema, los minerales precipitados en la capa IIIA serían de origen diagenético. Obviamente, este proceso tendría también la capacidad de involucrar a los elementos aportados por las fases meteoríticas originales, con lo que es posible que parte del Fe, Ni, etc. removilizados tengan un origen último meteorítico, pero habrían sido redisueltos y reprecipitados en nuevas fases autígenicas.

Tabla 5.3.1 Imanación máxima medida en la joroba debida a la pirita en las curvas termomagnéticas, Stevns Klint.

Muestra	Litología	M_{pirita} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
SK-IIIB	Base arcilla oscura límite K-T	0.0348
SK-IIIA	Capa rojiza base arcillas límite K-T	0.0638
SK-II	Margas Maastrichtiense terminal	0.0023

Más datos que apuntan a un origen diagenético de las nanopartículas de goethita los aporta el propio trabajo de Bauluz et al. (2000). Por un lado, los autores indican que las nanopartículas de goethita con Ni por ellos detectadas se encuentran intercrecidas con las esmectitas producidas por la alteración diagenética de los núcleos de vidrio de impacto originales. Los autores no reportan la presencia de estas nanopartículas en el interior de los relictos de dichos núcleos de vidrio, sino sólo en las esmectitas secundarias. Por otro lado, Bauluz et al. (2000) realizaron medidas para detectar elementos del grupo del platino (PGE), típicamente meteoríticos, en el interior de las nanopartículas de goethita, sin hallar abundancias por encima del límite de detección. Consideramos que estos hechos por sí solos ya sugieren un origen fundamentalmente diagenético.

5.1. NUEVA ZELANDA

5.4.1. Woodside Creek

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La variación estratigráfica de la susceptibilidad (χ), la imanación remanente isoterma a 500 mT (IRM_{500mT}), la coercitividad de la remanencia (H_{cr}) y el cociente IRM_{100mT}/IRM_{500mT} (S-ratio, S_{100mT}) para la sección de Woodside Creek aparece en la Figura 5.4.1.1. Los correspondientes datos numéricos aparecen recogidos en la Tabla A.1.8 del Apéndice A.1. Para apreciar mejor los cambios cerca de la arcilla del límite K-T, la Figura 5.4.1.2 muestra una ampliación de estos datos en torno a la capa arcillosa.

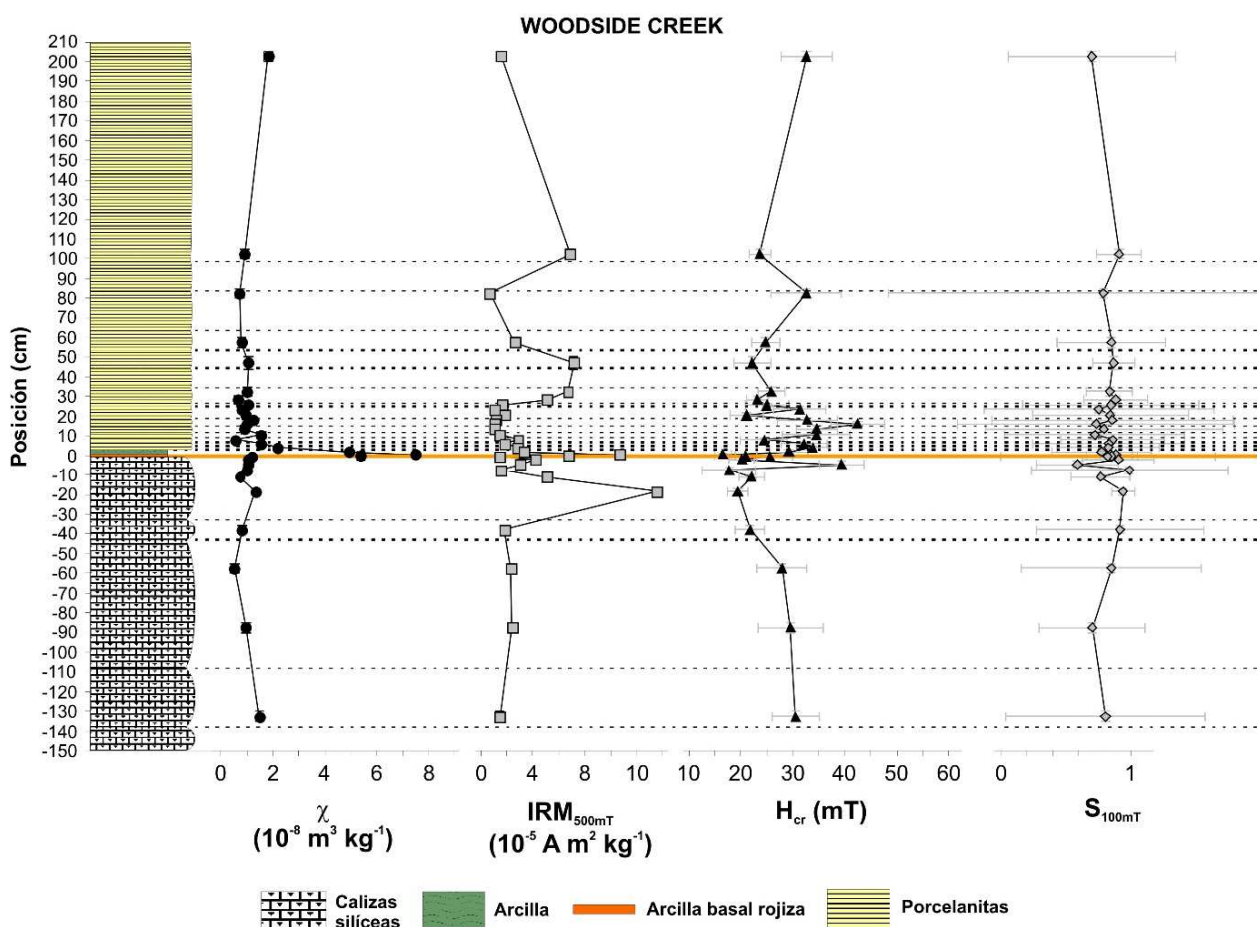


Figura 5.4.1.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos de la sección de Woodside Creek.

Se puede observar que la arcilla del límite K-T, especialmente su base rica en material rojizo, se asocia a un aumento fuerte de la susceptibilidad magnética. La capa de óxidos del techo de las calizas silíceas maastrichtienses (“tintura de óxidos”) también tiene una susceptibilidad elevada, aunque menor que la base de la arcilla. Este aumento de susceptibilidad (que se multiplica por un factor de 6-7) está asociado a un incremento en la IRM_{500mT} y a valores bajos de la coercitividad de la remanencia (y altos del S_{100mT}). No obstante, mientras que el pico en susceptibilidad es muy fuerte y exclusivo del límite K-T, el pico en la IRM es menor y de hecho hay muestras tanto del Maastrichtiense terminal como del Daniense basal con valores similarmente altos o incluso mayores. El valor de la coercitividad de la remanencia del pico

magnético del límite K-T es el menor de todos los registrados en la sección, aunque no es mucho menor que el de otras muestras (es comparable dentro del margen de error).

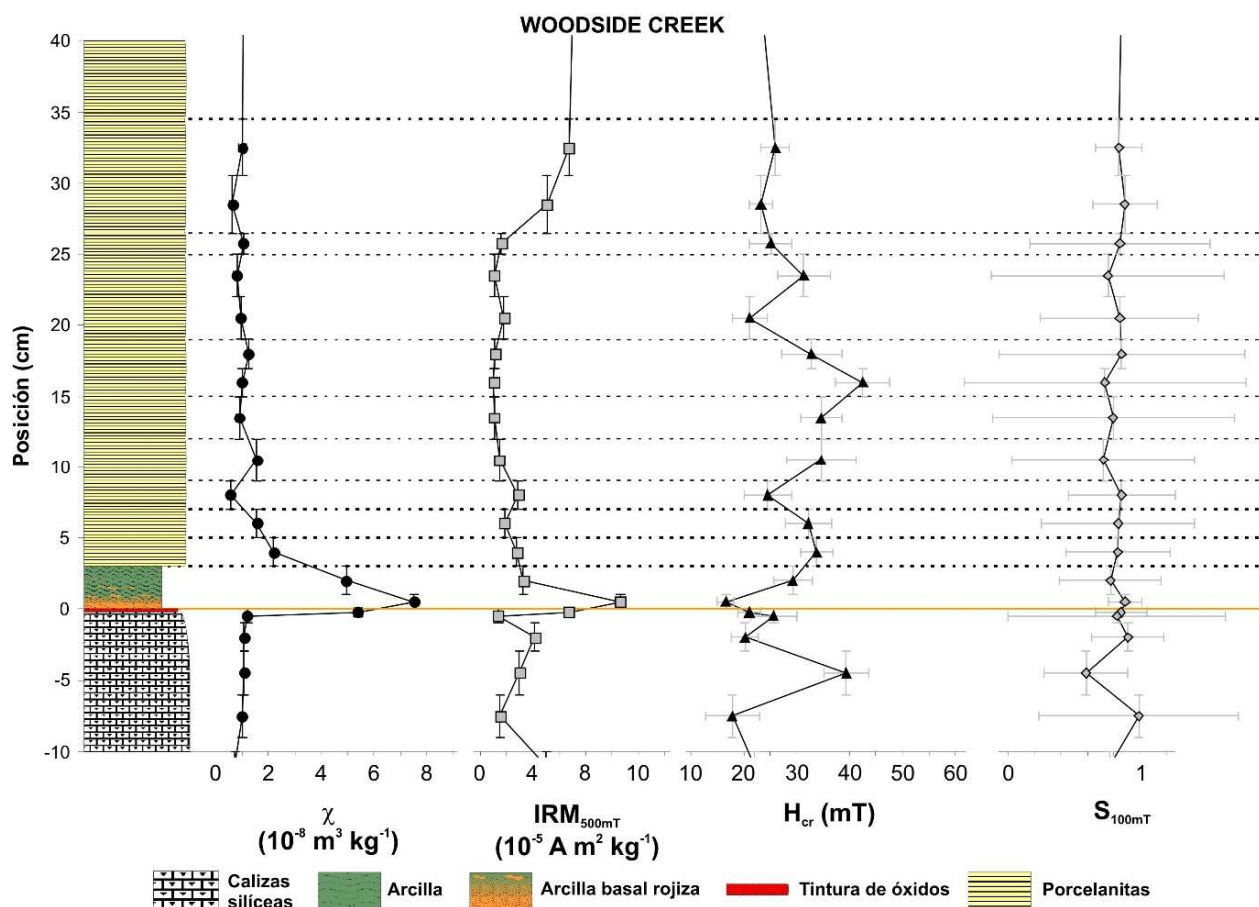


Figura 5.4.1.2. Ampliación de la Figura 5.4.1.1 en torno a la arcilla del límite K-T.

Estos datos indican que la arcilla del límite K-T, especialmente su centímetro basal, está relativamente enriquecida en la fracción ferromagnética, y que dicha fracción está dominada por fases de baja coercitividad. No obstante, otras muestras por encima y por debajo, además de la capa de óxidos inmediatamente infrayacente a la arcilla, tienen también alto contenido en minerales ferromagnéticos, también asociados a fases de baja coercitividad (aunque no tan baja como las fases del límite K-T). El máximo de susceptibilidad es mucho más importante que la remanencia, lo que indica que la base de la arcilla presenta, además, una abundancia anómalamente elevada de fases paramagnéticas y/o superparamagnéticas.

Además del pico asociado al límite K-T, los otros valores altos de IRM (pero no de susceptibilidad) y valores bajos de H_{cr} se detectan en -17-20 cm, +30+50 cm y +100+105 cm, sin que exista una correlación litológica clara. Además de estos picos de IRM, se observa que la coercitividad de la remanencia muestra fluctuaciones fuertes en los primeros 30 cm del Daniense y los últimos 10 cm del Maastrichtiense. En esta zona, los valores altos de H_{cr} parecen correlacionar con valores ligeramente más bajos de IRM_{500mT} , y viceversa, indicando probablemente una oscilación en la importancia relativa de fases de alta coercitividad frente a baja coercitividad en la fracción ferromagnética del sedimento, con mayores contribuciones de alta coercitividad en las muestras con valores más elevados de H_{cr} .

Corrección por terrígenos

De modo similar a como se ha hecho en otras secciones, para Woodside Creek se ha realizado una corrección de los datos de susceptibilidad e IRM por la fracción de terrígenos, para que estos valores (que se normalizan por la masa) estén normalizados por la masa de terrígenos, no por la de la muestra total. En este caso la problemática es algo diferente al de las secciones anteriores, ya que se trata de sedimentos muy ricos en sílice biogénica. Por tanto, no basta con hacer una corrección por carbonatos (biogénicos), sino que hay que considerar tanto carbonatos como sílice biogénica. Se han usado para ello los datos de Hollis et al. (2003a, b), que efectuaron una estimación del contenido en terrígenos a partir de los valores de concentración de TiO_2 . Los valores de susceptibilidad e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ se han corregido dividiéndolos por la fracción de terrígenos de cada muestra, interpolada de los datos de Hollis et al. (2003a, b). El resultado aparece en la Figura 5.4.1.3.

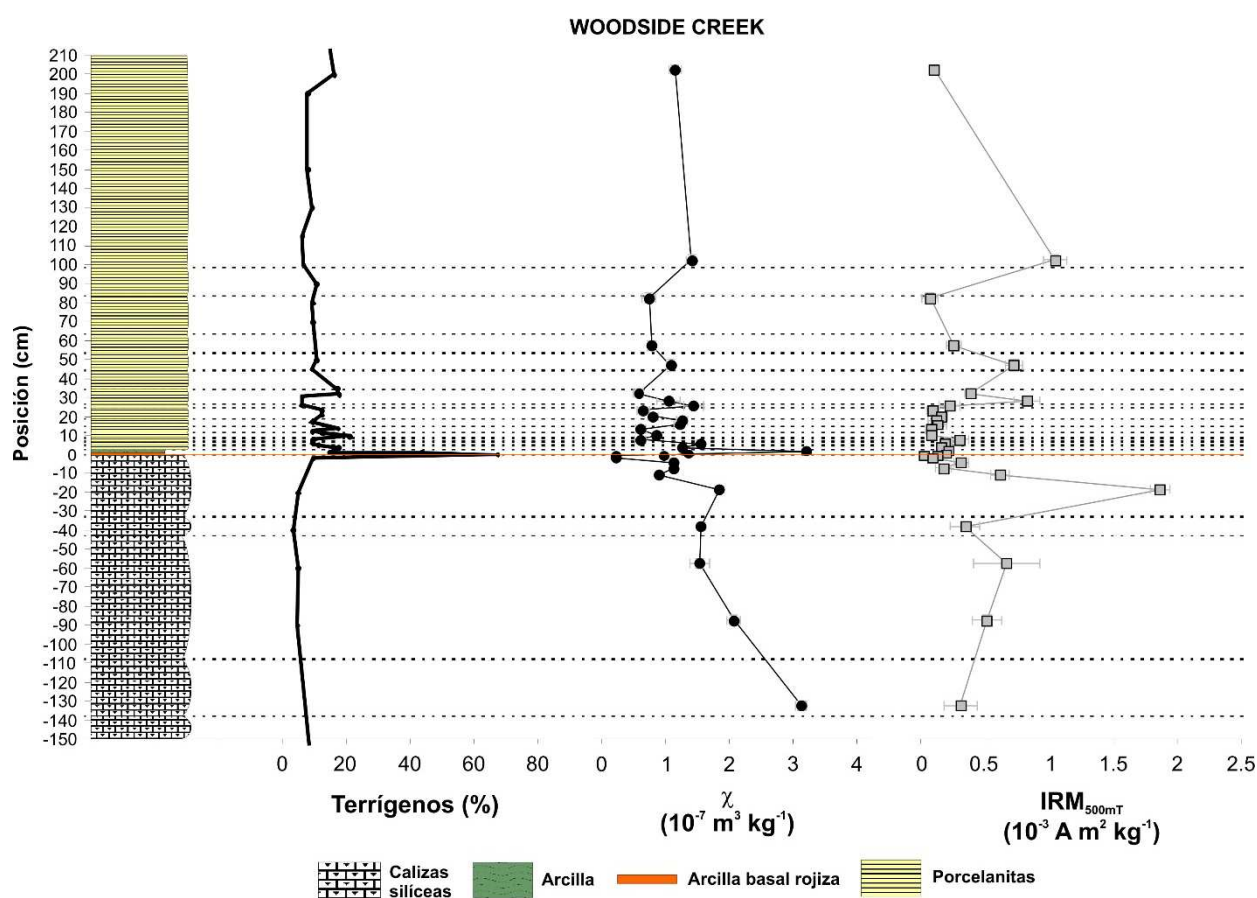


Figura 5.4.1.3. Valores de susceptibilidad e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ de Woodside Creek corregidos por el contenido en terrígenos.

Como se puede observar, después de efectuar la corrección por terrígenos la anomalía de susceptibilidad de la arcilla del límite K-T se mantiene, aunque disminuye claramente en relación a las calizas silíceas del Maastrichtiense situadas ~1 m por debajo del límite). El pico de IRM, por el contrario, desaparece totalmente. Esto conduce a la conclusión de que la base de la arcilla está asociada a una anomalía en el contenido en paramagnéticos y/o superparamagnéticos, pero que sus valores ligeramente elevados de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ parecen explicables simplemente por el aumento relativo de la fracción terrígena, sin necesidad de recurrir a una aporte extraordinario de material ferromagnético. A pesar de esto, el valor ligeramente más bajo de H_{cr} de la arcilla indica que, posiblemente, hay un cierto cambio en las fases ferromagnéticas dominantes en la base de la arcilla, con un aporte mayor de fases de baja coercitividad.

Curvas de adquisición de la IRM

En la Figura 5.4.1.4 se representan las curvas de IRM de todas las muestras de Woodside Creek. Aparecen diferenciadas por colores las curvas de las muestras situadas en +0+1 cm (base de la arcilla del límite K-T), +1+3 cm (resto de la arcilla), -0-0.5 cm (tintura de óxidos por debajo de la arcilla), -1-3 cm (últimos cm de las calizas silíceas del Maastrichtiense), -17-20 cm (pico de IRM en las calizas silíceas del Maastrichtiense), +44+50 cm y +100+105 cm (picos de IRM en las porcelanitas del Daniense). El resto de muestras, con valores mucho menores de la IRM_{500mT} , aparecen todas indiferenciadas en color negro.

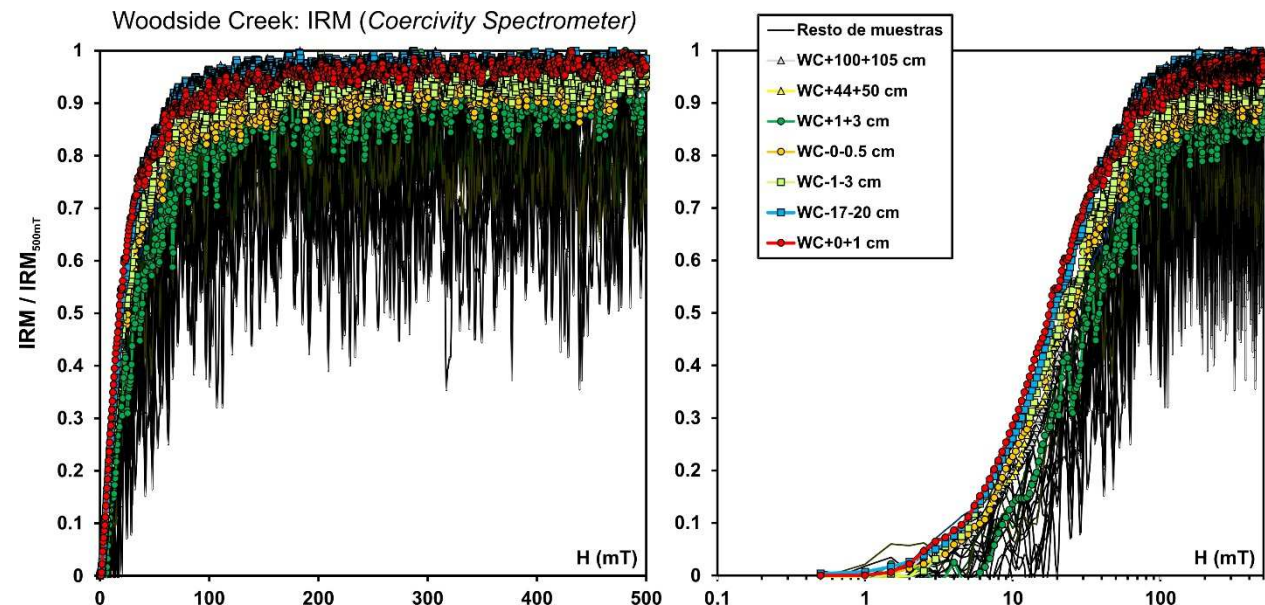


Figura 5.4.1.4. Curvas de IRM de todas las muestras de Woodside Creek. Izquierda, escala de campo magnético aplicado lineal. Derecha, escala logarítmica. Las curvas son las de desimación DC de la IRM, invertidas y normalizadas.

El comportamiento de la IRM de todas las muestras es muy parecido. Todas están dominadas por una fase de baja coercitividad que parece saturar por debajo de 150-200 mT, aunque también todas (o al menos las más intensas, para las que los datos son de suficiente calidad) tienen una pequeña contribución de alta coercitividad, ya que no parecen saturar completamente en los campos más altos alcanzados (500 mT). La muestra de la base de la arcilla del límite K-T presenta un espectro de coercitividades ligeramente desplazado hacia campos más bajos, en consonancia con el hecho de que su coercitividad de la remanencia es la menor de todas las muestras analizadas. Pero las diferencias en los espectros de coercitividades de las muestras más intensas, aunque apreciables, son muy sutiles. La Tabla 5.4.1.1 y la Figura 5.4.1.5 recogen los resultados del cálculo del espectro de coercitividades y la modelización de las componentes de la IRM para la base de la arcilla del límite K-T.

Tabla 5.4.1.1. Parámetros del espectro de coercitividades de la base de la arcilla del límite K-T de Woodside Creek.

Muestra	H_{cr} (mT)	H_{pico} (mT) ^a	H_{pico2} (mT) ^b	MAF (mT) ^c	DP (mT) ^c	S ^c	K ^c
Woodside Creek, base arcilla (Coercivity Spectrometer)	17 ± 2	~ 7	9	12	25	1.965	5.77

(a) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, a partir del espectro obtenido por diferenciación directa de la curva de IRM. (b) Valor de H para el máximo de la distribución de coercitividades, a partir del espectro ajustado por CODICA. (c) Parámetros de las componentes del espectro de coercitividades de la remanencia calculadas por GECA: MAF = median acquisition field; DP = dispersión parameter; s = skewness (sesgo → asimetría); k = kurtosis (curtosis → curvatura).

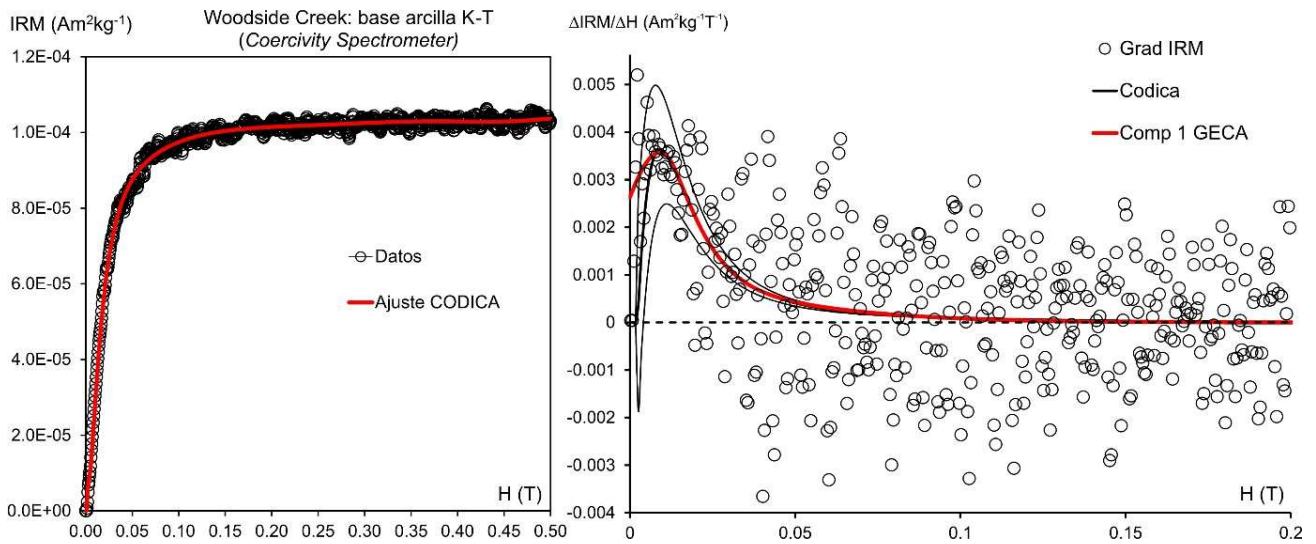


Figura 5.4.1.5. Espectro de coercividades para la base de la arcilla del límite K-T de Woodside Creek.

Para modelar la curva de IRM de Woodside Creek basta con una componente de baja coercitividad. Esta componente es muy similar a la de Caravaca, Agost y El Kef, aunque el parámetro de dispersión DP es algo mayor que para el extracto magnético de Caravaca. No obstante, la curva de Woodside Creek, al ser poco intensa, presenta mucho ruido, por lo que la componente de baja coercitividad no se resuelve bien.

Como se deduce de la Figura 5.4.1.6, donde se ha representado el parámetro δM , las muestras no presentan una relajación importante de la IRM, lo que indica que la contribución superparamagnética es muy baja o inexistente en la mayoría de las muestras. Considerando las barras de error, las únicas muestras que podrían presentar valores de δM distintos de cero son la de la base de la arcilla ($\delta M=3\pm 2\%$) y las situadas en -17-20 cm ($\delta M=2\pm 1\%$), +30.5+34.5 cm ($\delta M=3\pm 3\%$), +44+50 cm ($\delta M=3\pm 2\%$) y +100+105 cm ($\delta M=3\pm 3\%$), lo que indicaría una pequeña contribución superparamagnética en estas muestras, que son precisamente las que tienen valores mayores de IRM_{500mT} y por tanto mejor relación señal/ruido en los datos de IRM.

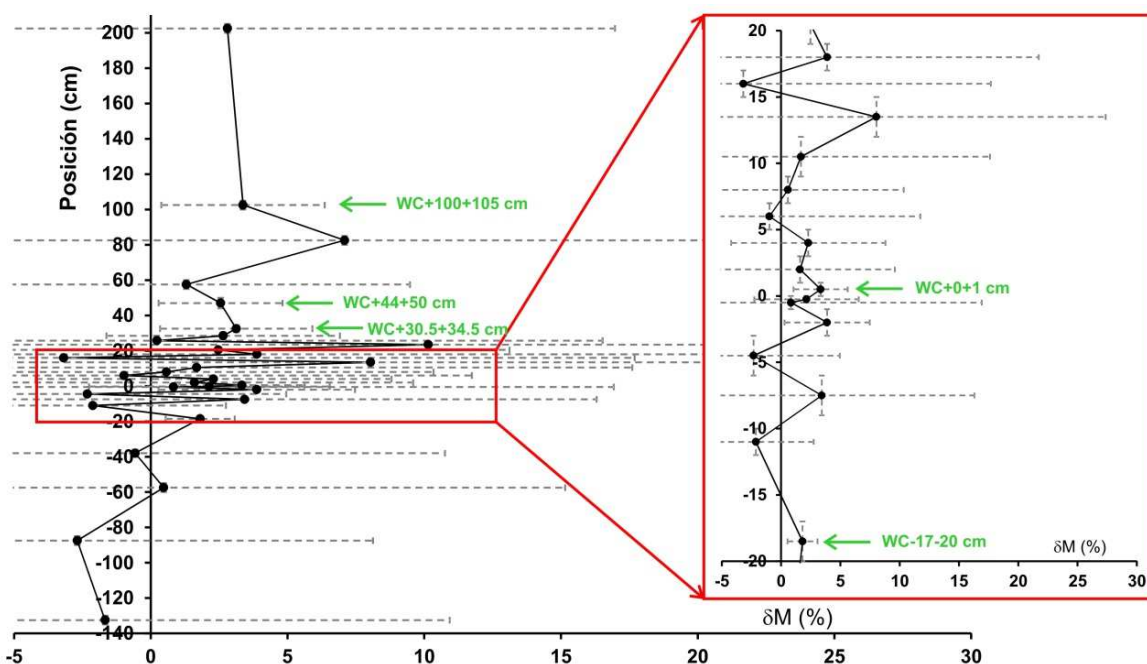


Figura 5.4.1.6. Variación estratigráfica del parámetro δM (relajación de la IRM debida a la fracción superparamagnética). Las flechas verdes indican las muestras con valores ligeramente distintos de cero.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis de las muestras (ver un conjunto representativo en la Figura 5.4.1.7) están dominados por la fracción paramagnética, debido al bajo contenido general en ferromagnéticos. La baja intensidad hace que la relación señal/ruido sea muy baja y el ruido instrumental es muy importante. A pesar de ello, es posible estimar los parámetros de histéresis (aunque con grandes errores asociados).

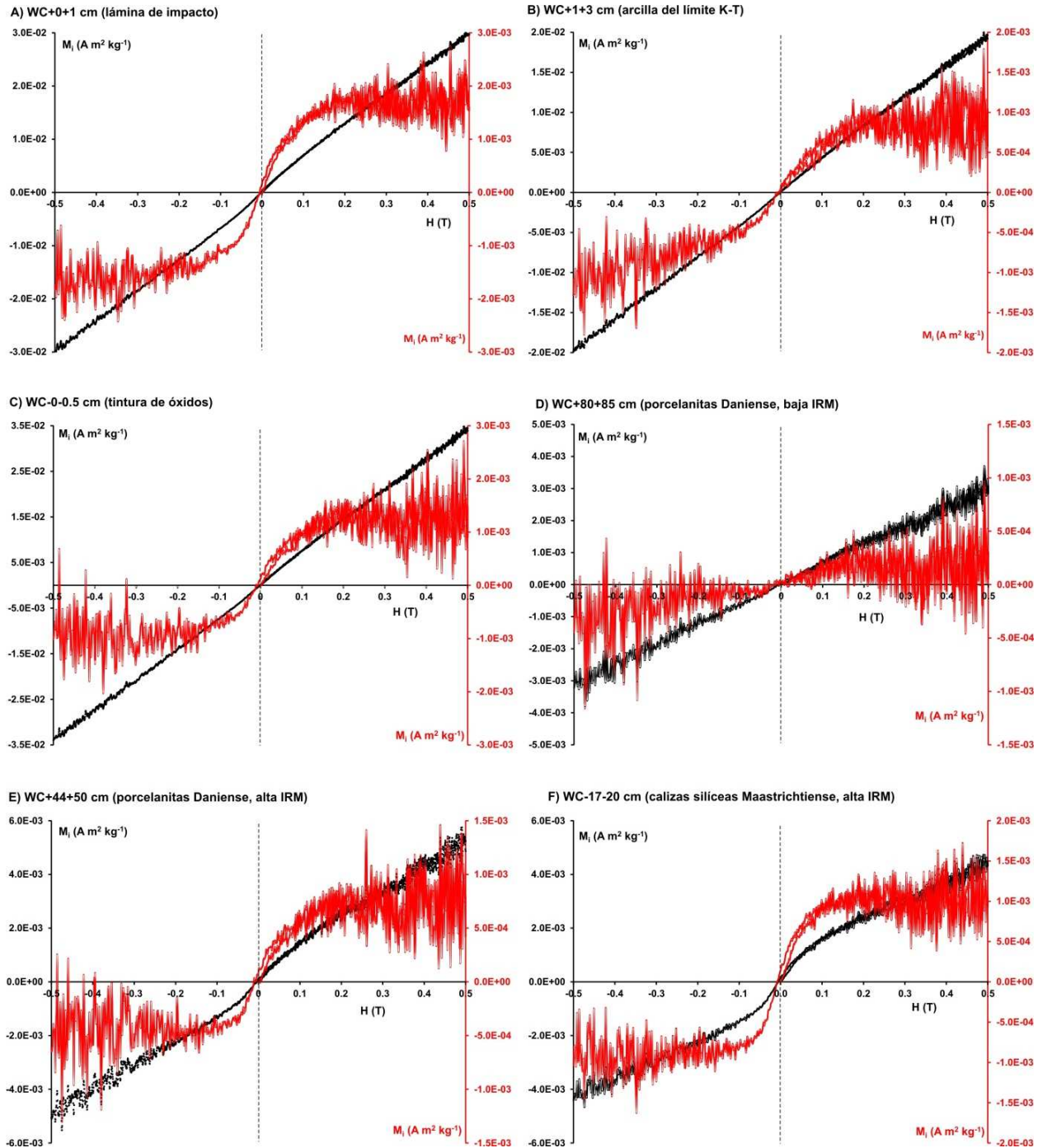


Figura 5.4.1.7. Ciclos de histéresis sin corregir (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojo) para varias muestras representativas de Woodside Creek.

La Figura 5.4.1.8 representa los datos en un diagrama de Day (modificado según Dunlop, 2002). La mayoría de las muestras caen en la región PSD o en las curvas de mezcla de poblaciones SD+MD de Dunlop

(2002), como es habitual, salvo algunas que aparecen bastante desplazadas hacia la derecha (entre ellas la muestra de la parte media-alta de la arcilla del límite K-T), indicando que estas muestras o bien se encuentran dominadas por granos multidominio (MD) y por tanto de mayores tamaños, o bien los valores del cociente H_{cr}/H_c son mayores debido a la presencia de minerales de alta coercitividad (goethita). No parece haber ninguna tendencia ni litológica ni estratigráfica clara, ni ninguna característica especial en la muestra de la base de la arcilla del límite K-T, al menos dentro de la resolución alcanzable con los datos disponibles. Tampoco la muestra rica en recubrimientos de óxidos de hierro de las últimas calizas silíceas del Maastrichtiense (“tintura de óxidos”) parece presentar diferencias significativas.

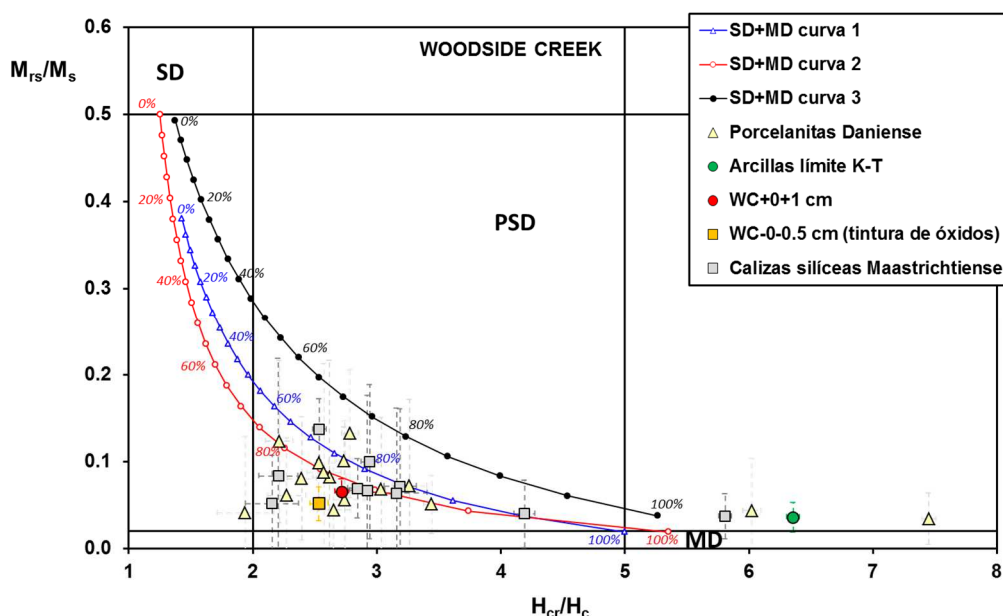


Figura 5.4.1.8. Diagrama de Day para las muestras de Woodside Creek. Los límites que definen las regiones de los diferentes estados magnéticos y las curvas típicas de mezcla SD+MD-1, 2 y 3 son los de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnéticos de un subconjunto representativo de muestras. Los resultados aparecen en las Figuras 5.4.1.9, 5.4.1.10 y 5.4.1.11. Para la base de la arcilla del límite (WC+0+1 cm) y la muestra de tintura de óxidos del Maastrichtiense terminal (WC-0-0.5 cm) se midieron dos ciclos distintos, uno con un campo externo aplicado de 70 mT (igual que el del resto de muestras) y otro con un campo de 1 T (Figura 5.4.1.11). Casi todas las muestras analizadas tienen un comportamiento parecido, aunque más o menos claro en función de la calidad de las curvas, que viene determinada por la intensidad de la señal. Los ciclos son irreversibles, siendo las curvas de enfriamiento mucho más intensas que las de calentamiento en casi todos los casos, lo que indica que durante el calentamiento se han generado nuevos minerales fuertemente ferromagnéticos, con temperaturas de Curie por debajo de 600° C que revelan que se trata de magnetita. Esta creación de magnetita, evidenciada por la aparición de incrementos de imanación o jorobas en las curvas de calentamiento, se produce a partir de 400-450° C, con el pico de las jorobas en torno a 500° C. Esto se aprecia mejor en la Figura 5.4.1.12, donde se han representado sólo las curvas de calentamiento. Estas jorobas características indican, como ya se ha mencionado en otra secciones, la presencia de pirita, que se oxida al calentar las muestras en atmósfera normal. No se puede descartar la presencia adicional de siderita, que presenta curvas termomagnéticas parecidas a las de la pirita.

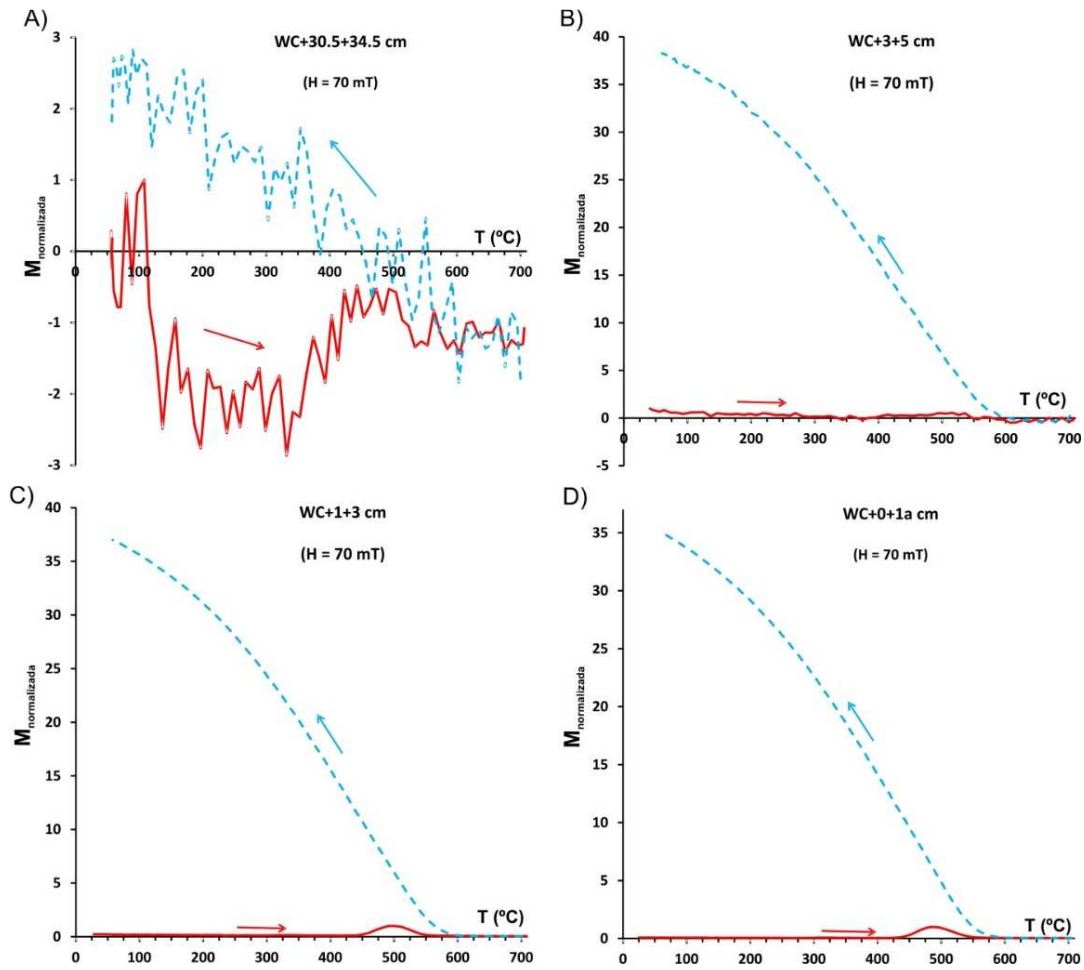


Figura 5.4.1.9. Ciclos termomagnéticos normalizados para varias muestras de Woodside Creek situadas por encima del límite K-T. A) Muestra de porcelanitas del Daniense WC+30.5+34.5 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min). B) Muestra de porcelanitas del Daniense WC+3+5 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min). C) Muestra de la parte superior de la arcilla del límite K-T WC+1+3 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min). D) Muestra de la parte basal de la arcilla del límite K-T WC+0+1 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min).

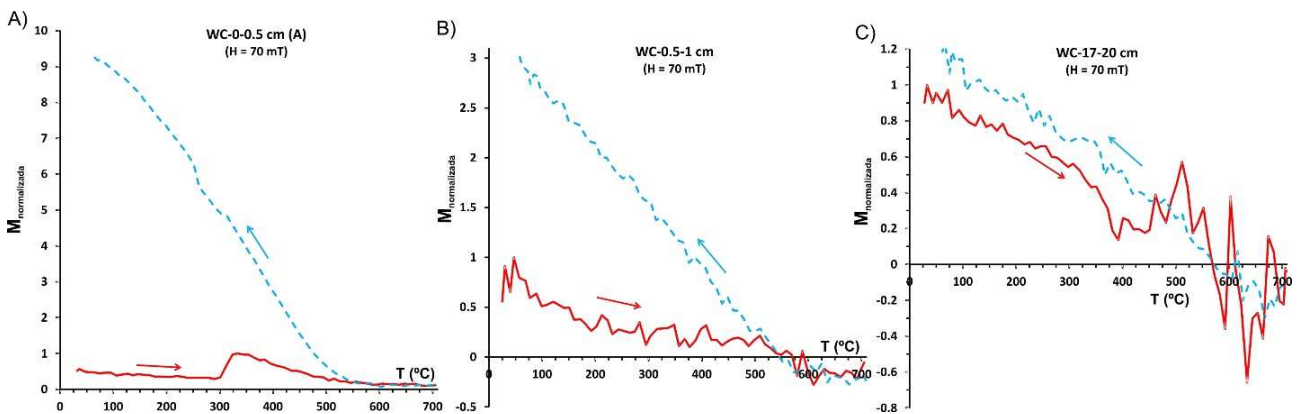


Figura 5.4.1.10. Ciclos termomagnéticos para varias muestras de Woodside Creek situadas por debajo del límite K-T. A) Calizas silíceas del Maastrichtiense con tintura de óxidos de hierro WC-0-0.5 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min). B) Calizas silíceas del Maastrichtiense WC-0.5-1 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min). C) Calizas silíceas del Maastrichtiense WC-17-20 cm ($H = 70$ mT, 40 K/min).

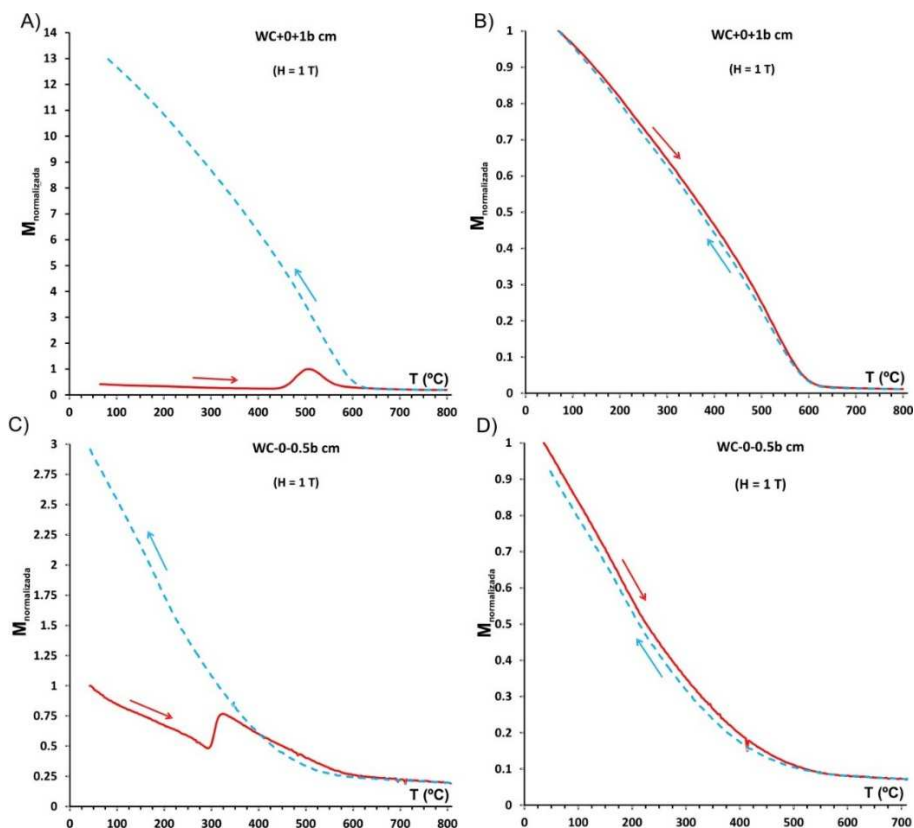


Figura 5.4.1.11. Ciclos termomagnéticos para las muestras WC+0+1 cm (base de la arcilla del límite K-T) y WC-0-0.5 cm (últimas calizas silíceas del Maastrichtiense con tintura de óxidos de Fe) medidos con $H=1$ T. A) y B) primer y segundo ciclos para WC+0+1 cm (40 K/min). C) y D) primer y segundo ciclos para WC-0-0.5 cm (40 K/min).

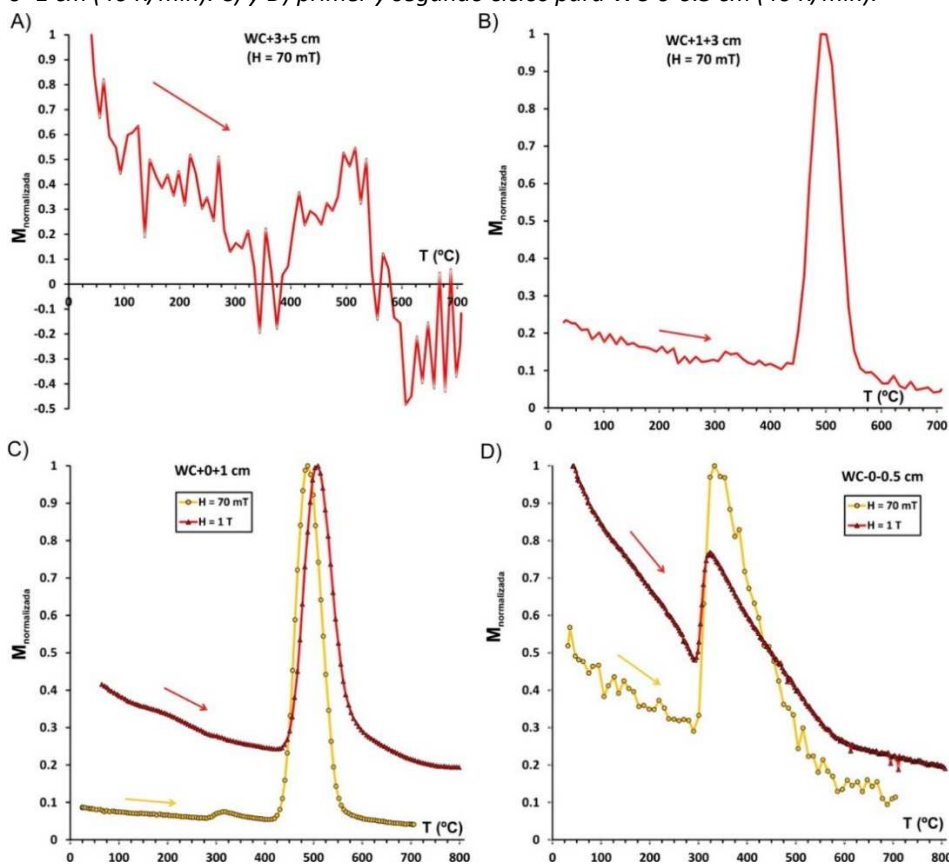


Figura 5.4.1.12. Curvas de calentamiento: A) WC+3+5 cm, primeras porcelanitas danienses ($H=70$ mT); B) WC+1+3 cm, parte superior de la arcilla del límite K-T ($H = 70$ mT); C) WC+0+1 cm, base de la arcilla del límite K-T, $H=70$ mT (amarillo) y $H=1$ T (rojo); D) WC-0-0.5 cm, últimas calizas silíceas del maastrichtiense con tintura de óxidos, $H=70$ mT (amarillo) y $H=1$ T (rojo).

termomagnéticos no nos proporcionan información sobre la identidad de la fase de baja coercitividad que domina el comportamiento de la IRM de todas las muestras. Esto se debe a que la señal de los ciclos se encuentra dominada por la aparición de magnetita a partir de la pirita original, cuya fuerte señal impide identificar otras fases. De todos modos, este mismo hecho apunta a que las fases de baja coercitividad originales tienen, probablemente, temperaturas de Curie compatibles con la magnetita, y por eso son oscurecidas por la magnetita secundaria. Es probable que estas fases sean magnetitas o titanomagnetitas de origen detrítico/biogénico, como es habitual en este tipo de sedimentos. En el caso de la base de la arcilla del límite K-T, no se puede descartar la presencia de bajas concentraciones de espinelas meteoríticas.

La identificación de las fases responsables de la joroba en 280-330° C que aparece en los ciclos de las muestras de la base de la arcilla del límite K-T, de la capa rica en recubrimientos de óxidos del Maastrichtiense terminal y, menos claramente, en la parte superior de la arcilla del límite, es menos directa. En base a los resultados recogidos en el Apéndice A.2, esta joroba podría ser compatible con la presencia de lepidocrocita, dado que este mineral se transforma en maghemita y de ahí en hematites en un rango parecido de temperaturas. No obstante, la forma de la joroba, fuertemente asimétrica, parece algo distinta de las jorobas típicas debidas a la transformación de la lepidocrocita (ver Gendler et al., 2005). En cambio, la joroba que se observa en las muestras de Woodside Creek es prácticamente idéntica a la obtenida por Hirt et al. (1993) para muestras de esmectita (montmorillonita) con oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos adsorbidos en su superficie (ver apartado 7.2.12). De hecho, el ciclo termomagnético completo de la muestra WC-0-0.5 cm (que sólo presenta esta joroba en 280-330° C, sin rastro de jorobas debidas a la pirita), es virtualmente idéntico al medido por Hirt et al. (1993). Estos autores concluyeron que esta joroba se debía principalmente a la transformación térmica de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita o magnetita de grano muy fino. Hay que recordar aquí que la arcilla del límite K-T de Woodside Creek es una esmectita montmorillonítica (Bauluz et al., 2004). De igual modo, estas jorobas son también parecidas a las observadas en ese rango de temperaturas para muestras de yeso rojo (apartado 7.2.2) y limonita (apartado 7.2.4), ambas ricas en oxi-hidróxidos de hierro de baja cristalinidad, incluyendo probablemente goethita, ferrihidrita y lepidocrocita. Por tanto, hay que concluir que las jorobas observadas en 280-330° C en las muestras de la base de las arcillas del límite K-T y en los recubrimientos de óxidos de las últimas calizas silíceas del Maastrichtiense de Woodside Creek se deben a la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, incluyendo probablemente lepidocrocita, que se transforman primero en una fase intermedia tipo maghemita y después probablemente en hematites. En los ciclos termomagnéticos no hay señales claras de esta hematites secundaria, pero esto no es de extrañar, dado que la señal se encuentra muy dominada por la aparición de la magnetita secundaria a partir de la pirita original.

En la Figura 5.4.1.13 se han representado las curvas de calentamiento de las muestras de la arcilla del límite K-T y del techo de las calizas silíceas maastrichtienses, junto con los rangos de temperatura típicos de las distintas transiciones, tanto magnéticas (temperaturas de Curie) como mineralógicas, que permiten la identificación de las distintas fases.

Interpretación de los resultados y discusión

Recapitulando los datos, parece que la base de la arcilla del límite K-T en Woodside Creek está asociada a un aumento en el contenido en minerales paramagnéticos y quizá una pequeña proporción de superparamagnéticos. El aumento de la IRM, menor que el de la susceptibilidad, parece explicable por el aumento en la importancia relativa de la fracción de terrígenos, sin necesidad de postular aportes

ferromagnéticos extraordinarios. El único indicio que podría indicar un cambio en la naturaleza de los minerales ferromagnéticos dominantes en la base de la arcilla es el valor de la coercitividad de la remanencia (17 mT), comparable a los valores obtenidos en las láminas de impacto de Agost (16 mT) y Caravaca (14 mT), y la similitud del espectro de coercitividades. Este descenso de la H_{cr} es compatible con la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. De estar presentes, no obstante, deberían hallarse en concentraciones muy bajas, mucho menores que en el caso de las secciones de Agost, Caravaca o Zumaya, ya que si fuesen abundantes deberían producir un pico muy elevado en la IRM_{500mT} (un orden de magnitud mayor de lo observado) que no desaparecería totalmente al efectuar la corrección por terrígenos. Esto estaría de acuerdo con Bohor et al. (1986) y Morgan et al., (2006a), que reportaron la presencia de bajas concentraciones de espinelas en la parte basal de la arcilla del límite K-T en Woodside Creek.

Los ciclos termomagnéticos indican que en todas las muestras analizadas, salvo en la de tintura de óxidos del techo del Maastrichtiense, se detecta la presencia de pirita. La abundancia de pirita se puede cuantificar, en primera aproximación, con el valor de la imanación del pico máximo de la joroba debida a la transformación de la pirita en magnetita (M_{pirita}). La Tabla 5.4.1.2 recoge los valores de esta imanación pico para las muestras en las que se aprecia claramente una joroba debida a la transformación pirita \rightarrow magnetita. Observando estos valores parece claro que la pirita es mucho más abundante en las dos muestras de la arcilla del límite K-T, tanto de su base como de su parte alta, mientras que en el resto de muestras su abundancia es mucho menor. Esto sugiere que la arcilla del límite K-T puede estar asociada a un evento de condiciones reductoras y anóxicas en el sedimento, en consonancia con la propuesta de Brooks et al. (1985). Esto es compatible con el aumento observado en el contenido en carbono orgánico en las arcillas del límite.

Tabla 5.4.1.2. Imanación máxima de la joroba debida a la pirita en las curvas termomagnéticas, Woodside Creek.

Muestra	Litología	M_{pirita} (Am^2kg^{-1})
WC+30.5+34.5 cm	Porcelanitas Daniense	-0.0006
WC+3+5 cm	Porcelanitas Daniense	0.0017
WC+1+3 cm	Parte superior arcilla límite K-T	0.0452
WC+0+1 cm	Base rojiza arcilla límite K-T	0.0417
WC-17-20 cm	Calizas silíceas Maastrichtiense	0.0034

La presencia de trazas apreciables de pirita a lo largo de toda la sección indica que este evento de condiciones anóxicas y reductoras de la arcilla del límite K-T se habría producido en un contexto general relativamente favorable a la precipitación de pirita. Esto es compatible con la situación de Woodside Creek, durante el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, en una zona de *upwelling*, donde es esperable una elevada producción primaria debido al aporte elevado de nutrientes por las aguas oceánicas profundas. Esta elevada producción primaria conllevaría un aporte elevado de materia orgánica muerta al fondo marino, y por tanto unas condiciones favorables a la producción de pirita. Además de trazas de pirita, parece que también en toda la sección hay pequeñas contribuciones de fases ferromagnéticas de alta coercitividad, probablemente goethita, y de fases de baja coercitividad.

Otro punto destacable es la presencia de una cantidad importante de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (que se comportarían paramagnéticamente) tanto en la base de la arcilla del límite K-T como en la tintura de óxidos inmediatamente inferior. Parte de estos oxi-hidróxidos deben ser goethita nanocristalina, pues su presencia es evidente en las curvas de calentamiento de los ciclos termomagnéticos obtenidas bajo un campo de 1 T. Y otra parte importante deben ser fases amorfas,

ferrihidrita y quizá lepidocrocita, que serían responsables de la joroba observada en 280-330° C. La presencia de estas fases, deducida a partir de los ciclos termomagnéticos, junto con la abundancia de pirita paramagnética en el caso de la arcilla, explica el pico de susceptibilidad magnética observado en el límite K-T. El origen de estas fases de oxi-hidróxidos de hierro, presentes en muchas secciones del límite K-T, será tratado de forma extensa en el Capítulo 6 (Discusión).

Por último hay que analizar qué información paleoambiental nos pueden proporcionar los datos de magnetismo de rocas. Se ha visto que tanto la IRM_{500mT} como la H_{cr} muestran fluctuaciones, con picos elevados de IRM asociados a descensos relativos en la H_{cr} , picos que no están relacionados con el contenido en terrígenos ni desaparecen al efectuar la corrección por terrígenos. Estos picos se sitúan en -17-20 cm, +30+50 cm y +100+105 cm. Es probable que se deban a horizontes enriquecidos en fases de baja coercitividad de origen diagenético o biogénico (¿magnetita biogénica?). Teniendo en cuenta las tasas de sedimentación compacta estimadas en la sección (Hollis et al., 2003a), el pico en -17-20 cm habría ocurrido ~12 ka antes del límite K-T, el pico en +30+50 entre 213 y 227 ka después del límite y el pico en +100+105 alrededor de 262 ka después del límite (aunque, dada la baja resolución del muestreo por encima de los +30 cm, este pico superior no está bien definido). La situación de los picos del Daniense tampoco parece guardar una relación clara con la posición de los eventos de aumento en la producción de biosílice detectados por Hollis et al. (2003a), situados los tres primeros entre +1 y +7 cm, +14 a +40 cm y +80 a +150 cm. El hecho de que exista un pico similar en el Maastrichtiense terminal indica que estas fluctuaciones no son ningún efecto del impacto meteorítico del límite K-T, sino que obedecen a la dinámica paleoambiental de fondo de la sección.

Además de los picos anteriores, la coercitividad de la remanencia presenta fluctuaciones fuertes en los primeros 30 cm del Daniense y los últimos 10 cm del Maastrichtiense, donde los valores altos de H_{cr} correlacionan con valores ligeramente más bajos de IRM_{500mT} , y viceversa, indicando una oscilación en la importancia relativa de fases de alta coercitividad frente a baja coercitividad. En este caso, de nuevo, no se puede recurrir a los efectos del impacto del límite K-T, puesto que las fluctuaciones comienzan antes. En general, parece que la H_{cr} de los sedimentos oscila en el rango 25-40 mT, salvo en los picos mencionados con valores elevados de la IRM, en que desciende por debajo de 25 mT. Tentativamente y a falta de más datos, se concluye que probablemente la sedimentación de fondo en la sección incluye un cierto porcentaje de fases terrígenas de alta coercitividad (goethita principalmente) que hacen que la H_{cr} sea de 30-40 mT. Este aporte de terrígenos experimenta fluctuaciones, responsables de las variaciones de la H_{cr} entre -10 y +30 cm (zona donde nuestros datos tienen mayor resolución), y es interrumpida esporádicamente por eventos en que se incrementa la abundancia de fases de baja coercitividad, probablemente de origen diagenético/biogénico (ya que no guardan relación con el contenido en terrígenos), lo que indica eventos en los que las condiciones redox de los sedimentos cambian, de forma que las fases de baja coercitividad (magnetita) se hacen más estables (las fases de alta coercitividad tipo hematites y goethita son estables en condiciones oxidantes, mientras que a magnetita requiere condiciones más reductoras para sobrevivir a la diagénesis temprana). Los datos disponibles no permiten sacar conclusiones más firmes sobre las variaciones paleoambientales.

5.4.2. Flaxbourne River

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La variación estratigráfica de los parámetros magnéticos en Flaxbourne River aparece recogida en las Figuras 5.4.2.1 y 5.4.2.2. Los valores numéricos de los distintos parámetros aparecen en la Tabla A.1.9 del Apéndice A.1. La base de la arcilla del límite K-T viene marcada por valores relativamente altos de susceptibilidad e IRM_{500mT}. Estos incrementos son mucho menores que los observados en otras secciones, observándose otros horizontes con valores parecidos o incluso mayores en el caso de la IRM (ver por ejemplo el máximo alcanzado por la IRM_{500mT} en la muestra del Maastrichtiense situada en -70-75 cm). La coercitividad de la remanencia en la base y la primera mitad de la arcilla del límite K-T (~37-38 mT) es relativamente baja en el contexto de la sección, aunque no excepcionalmente baja. Sin embargo, es mucho más alta que los valores encontrados en las láminas de impacto de otras secciones, incluyendo Woodside Creek. Estos datos ya hacen sospechar que en Flaxbourne River o bien no se ha depositado/preservado una lámina de impacto en buen estado, o bien ésta no se encuentra enriquecida en las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni de otras secciones.

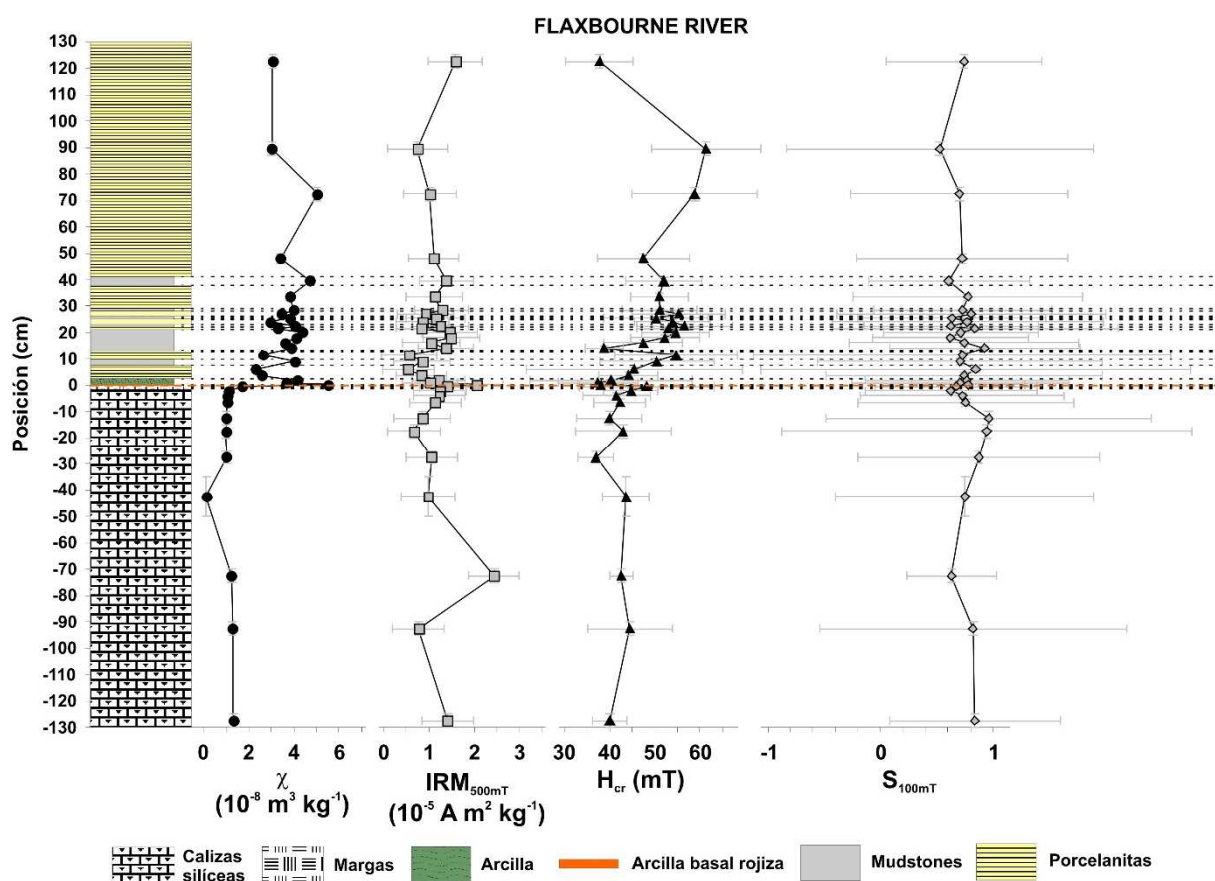


Figura 5.4.2.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Flaxbourne River.

Además de lo dicho, en Flaxbourne River se aprecian fluctuaciones en los valores de la susceptibilidad y la IRM_{500mT}. Especialmente en los primeros 40 cm del Daniense, estos parámetros se encuentran correlacionados positivamente entre sí, y a su vez con la litología: las capas de mudstones presentan valores algo mayores de susceptibilidad e IRM_{500mT}, mientras que las porcelanitas tienen menores valores de ambos parámetros. Esta tendencia no se observa en la coercitividad de la remanencia,

que parece seguir un comportamiento independiente de la litología, con valores más o menos estables durante el Maastrichtiense terminal, seguidos por una caída en la arcilla del límite y luego dos o tres ciclos sucesivos de incrementos seguidos de caídas.

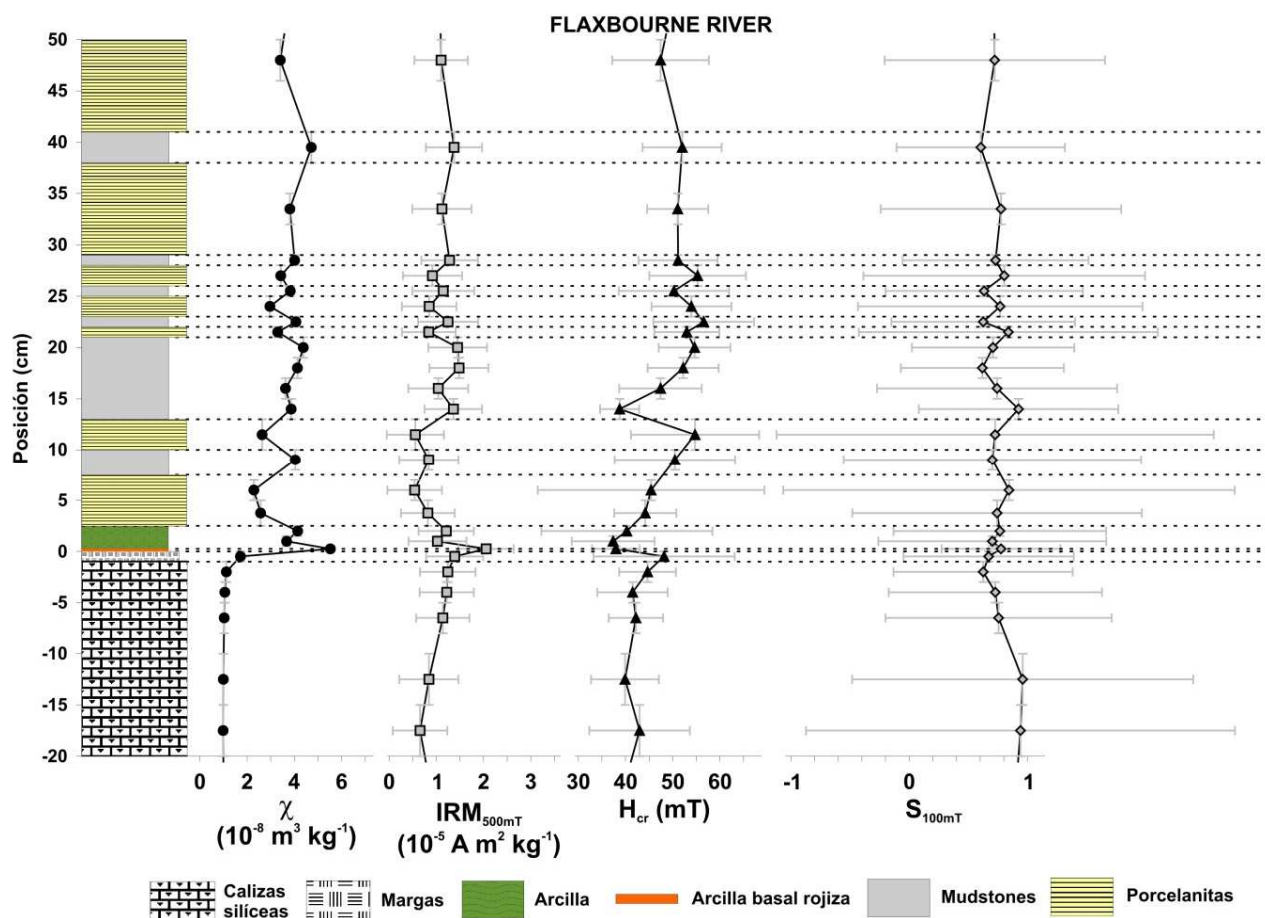


Figura 5.4.2.2. Ampliación de la Figura 5.4.2.1 en torno a la arcilla del límite K-T.

Corrección por terrígenos

Igual que en el caso de Woodside Creek, para Flaxbourne River se ha realizado una corrección de los datos de susceptibilidad e IRM por la fracción de terrígenos, para lo cual se han tenido que considerar tanto carbonatos como sílice biogénica. Se han usado los datos de Hollis et al. (2003a, b), que efectuaron una estimación del contenido en terrígenos a partir de los valores de concentración de TiO_2 . Los valores de susceptibilidad e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ se han corregido dividiéndolos por la fracción de terrígenos de cada muestra, interpolada de los datos de Hollis et al. (2003a, b). El resultado aparece en la Figura 5.4.2.3, donde se observa que tras efectuar la corrección, los picos de susceptibilidad e IRM asociados a la arcilla del límite K-T desaparecen, es decir ambos picos son explicables simplemente por el aumento relativo en la fracción de terrígenos en la base de la arcilla, sin tener que recurrir a aportes extraordinarios de material ferromagnético.

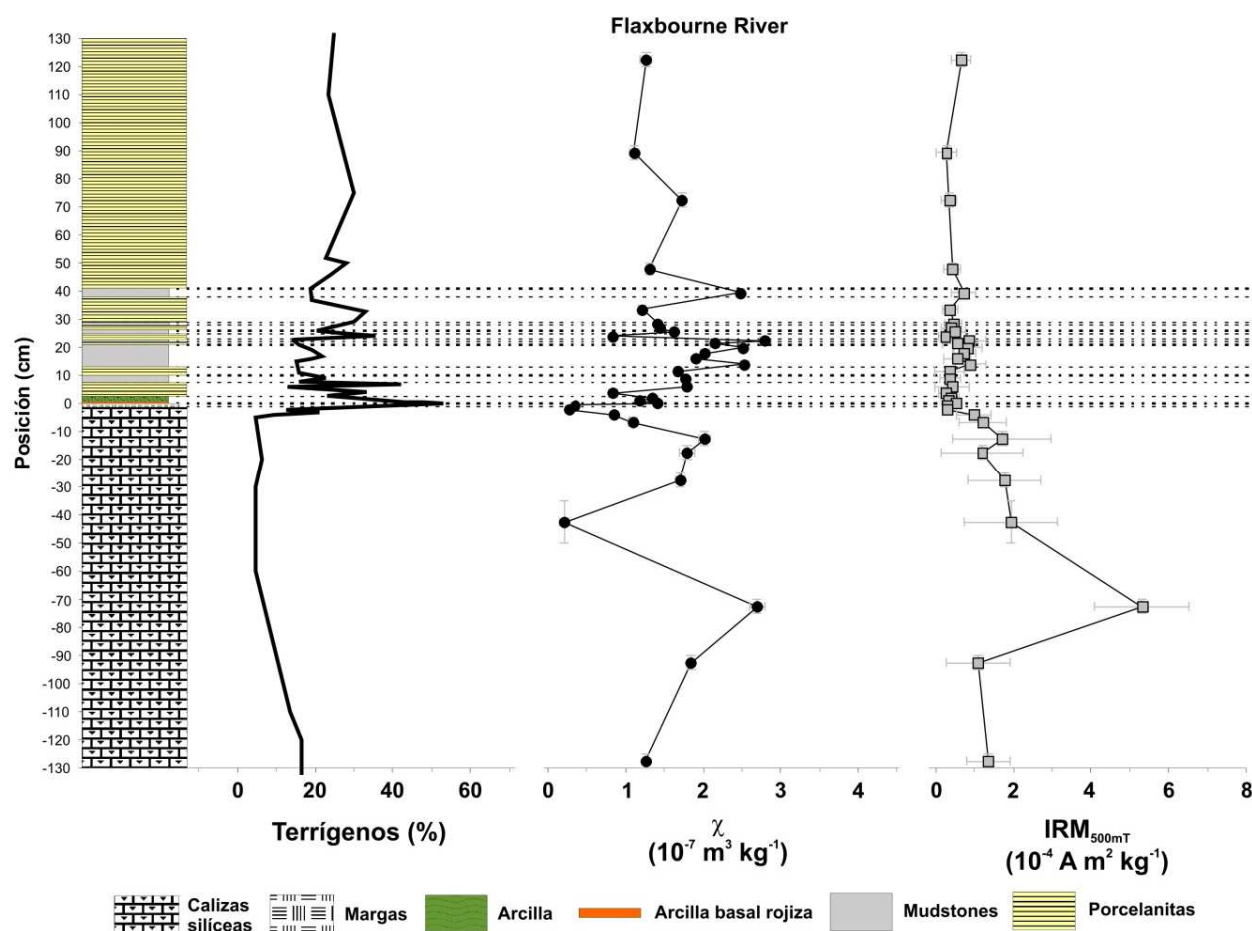


Figura 5.4.2.3. Valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} de Flaxbourne River corregidos por el contenido en terrígenos.

De igual modo, tras la corrección por terrígenos se hace mucho menos evidente la correlación entre litología, susceptibilidad e IRM, lo que indica que esta correlación se debía, principalmente, al contenido en terrígenos, que proporcionan mayores aportes de material ferromagnético detrítico, con lo que elevan la susceptibilidad y la IRM de las capas más arcillosas. Este hecho está de acuerdo con la ausencia de correlación entre la susceptibilidad y la IRM con la coercitividad de la remanencia, ya que un mayor aporte de terrígenos, aunque aumente los valores de las dos primeras, no tiene por qué influir en la tercera, que no depende de la cantidad de material sino de su naturaleza mineralógica.

Curvas de adquisición de la IRM

En la Figura 5.4.2.4 se recogen las curvas de adquisición de la IRM de todas las muestras de Flaxbourne River, separadas en tres paneles según el rango estratigráfico. Debido a la baja intensidad de las muestras, todas las curvas presentan un fuerte ruido instrumental. A pesar de ello, se aprecia que todas se comportan de un modo muy similar, con una fase dominante de baja coercitividad que parece saturar en 150-200 mT, y una componente de alta coercitividad que no llega a saturar en el campo máximo aplicado (500 mT). Aunque la proporción relativa de ambas componentes varía ligeramente de muestra a muestra, son todas parecidas. Las muestras de la base de la arcilla del límite K-T (FR+0+0.5 cm) y en menor medida la de la primera mitad de la misma (FR+0.5+1.5 cm) tienen un espectro de coercitividades ligeramente desplazado hacia campos bajos, en relación con la mayoría del resto de muestras.

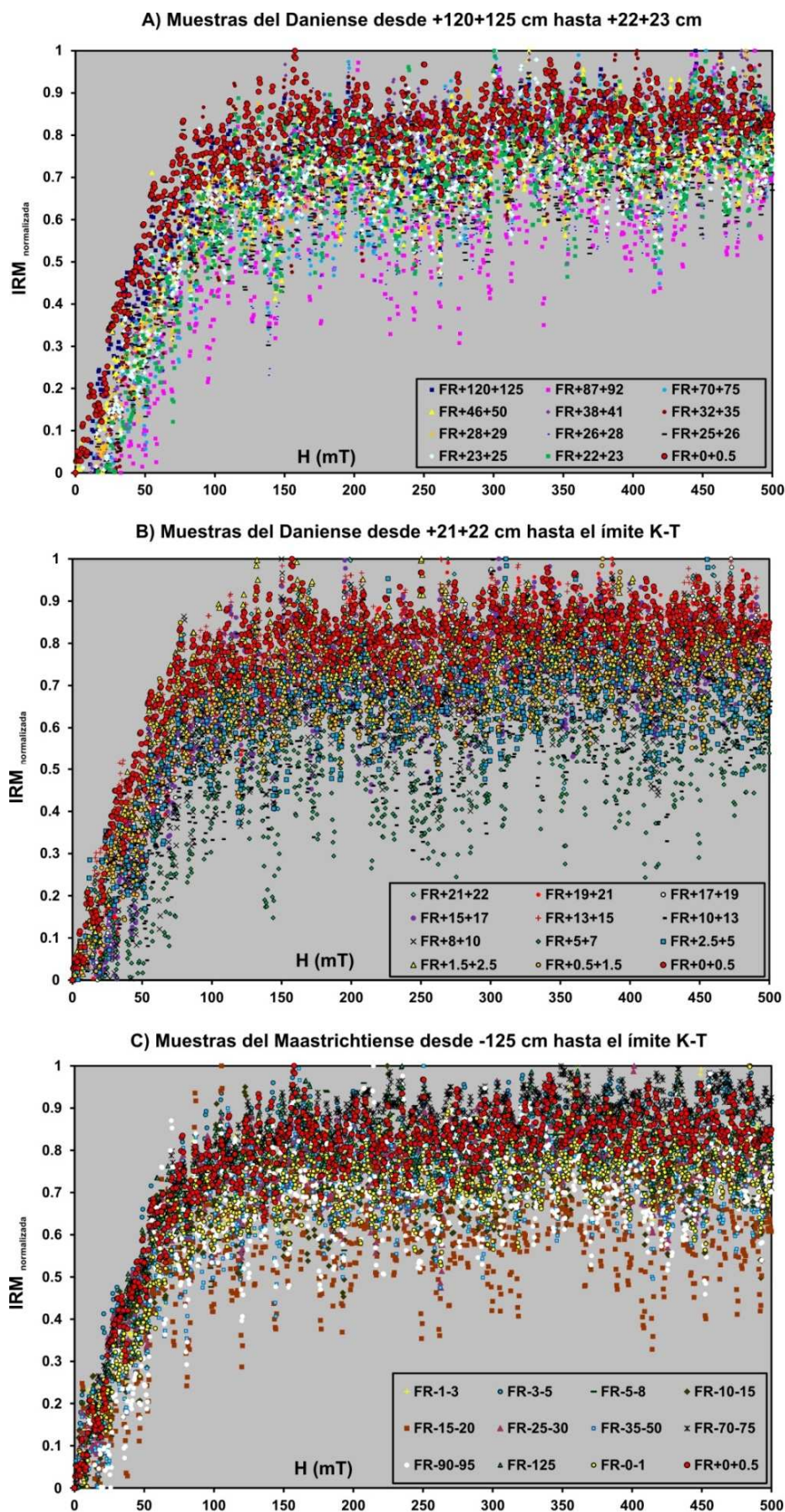


Figura 5.4.2.4. Curvas de IRM de todas las muestras de Flaxbourne River, separadas en tres gráficas según el intervalo estratigráfico. En los tres paneles se ha incluido, en círculos rojos, la muestra de la base de la arcilla del límite K-T (FR+0+0.5 cm), para facilitar la comparación entre muestras. Las curvas son las de desimanación DC de la IRM, invertidas y normalizadas.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis presentan también mucho ruido instrumental (ver varios ejemplos representativos en la Figura 5.4.2.5). Todos ellos están dominados por una muy importante fracción paramagnética, siendo casi lineales. Se puede intentar una corrección por fracción paramagnética, lo que permite estimar los valores de la coercitividad (H_c) y la imanación de saturación (M_s). Debido a la baja intensidad y al elevado ruido (por la baja proporción de material ferromagnético), esta corrección es sólo una primera aproximación y, especialmente para el cálculo de M_s , da resultados poco satisfactorios, pues cambios ligeros en el porcentaje del campo máximo a partir del cual se calcula la tendencia lineal de los ciclos, provocan cambios significativos en el valor estimado de M_s . Todos los ciclos se han corregido ajustando a una recta por encima de 250 mT, para intentar al menos obtener resultados uniformes.

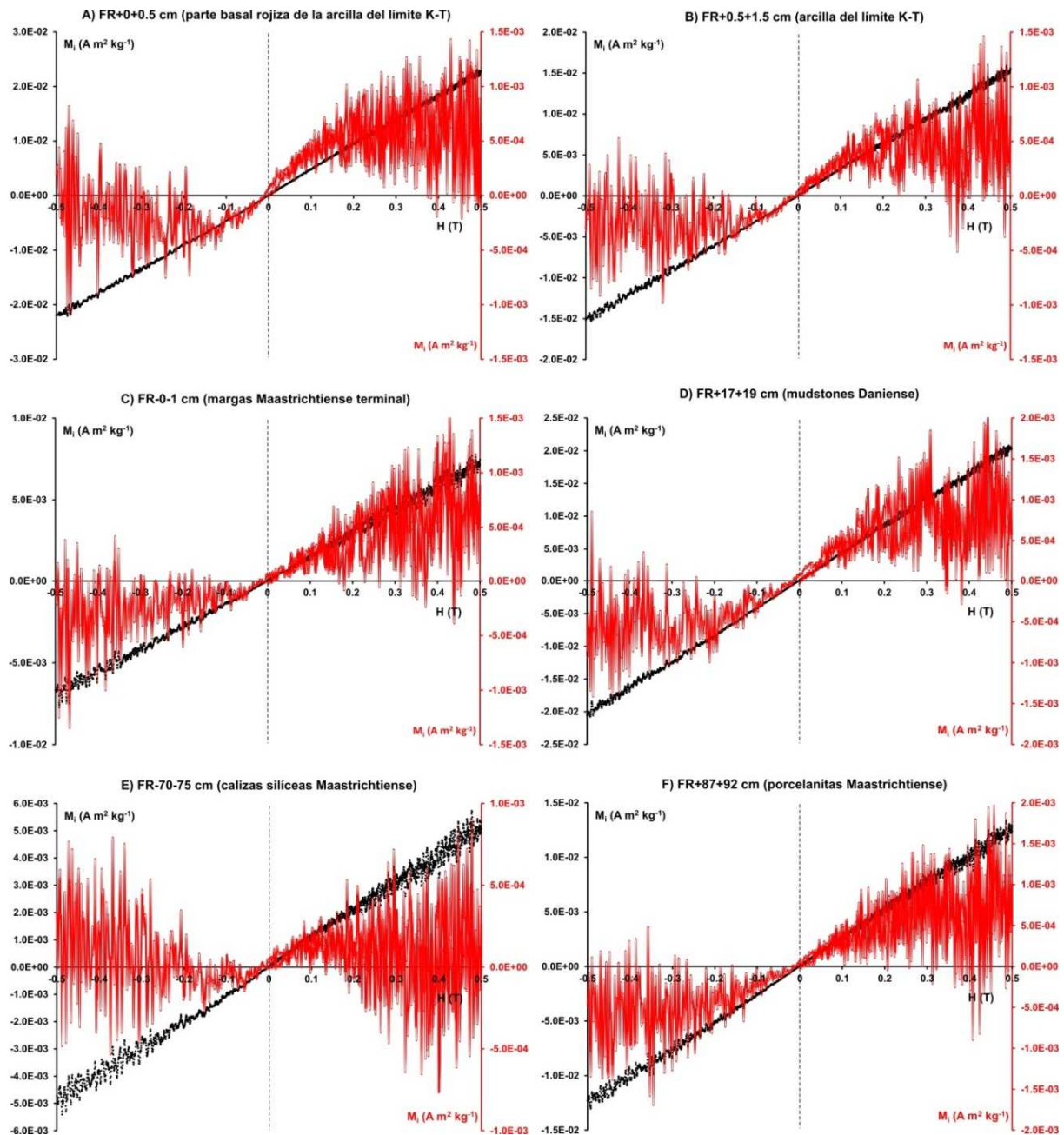


Figura 5.4.2.5. Ciclos de histéresis sin corregir (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojo) para varias muestras representativas de Flaxbourne River.

En la Figura 5.4.2.6 se representa un diagrama de Day (modificado según Dunlop, 2002) para todas las muestras de Flaxbourne River. Todas las muestras aparecen desplazadas hacia la región baja del diagrama, probablemente por el problema en la estimación de los parámetros, especialmente M_s . Si este desplazamiento hacia la región baja fuese real, y no un artefacto causado por la baja intensidad de las muestras, podría deberse a un elevado contenido en fracción superparamagnética (Thompson y Oldfield, 1986). En contra de esta posibilidad está el hecho de que los valores de δM calculados a partir de los ciclos de IRM son, dentro de sus márgenes de error, indistinguibles de cero para todas las muestras. No obstante, hay que notar que, debido al elevado ruido de las curvas, los errores son muy elevados en todas las muestras, así que no se puede considerar que los datos permitan resolver claramente esta cuestión.

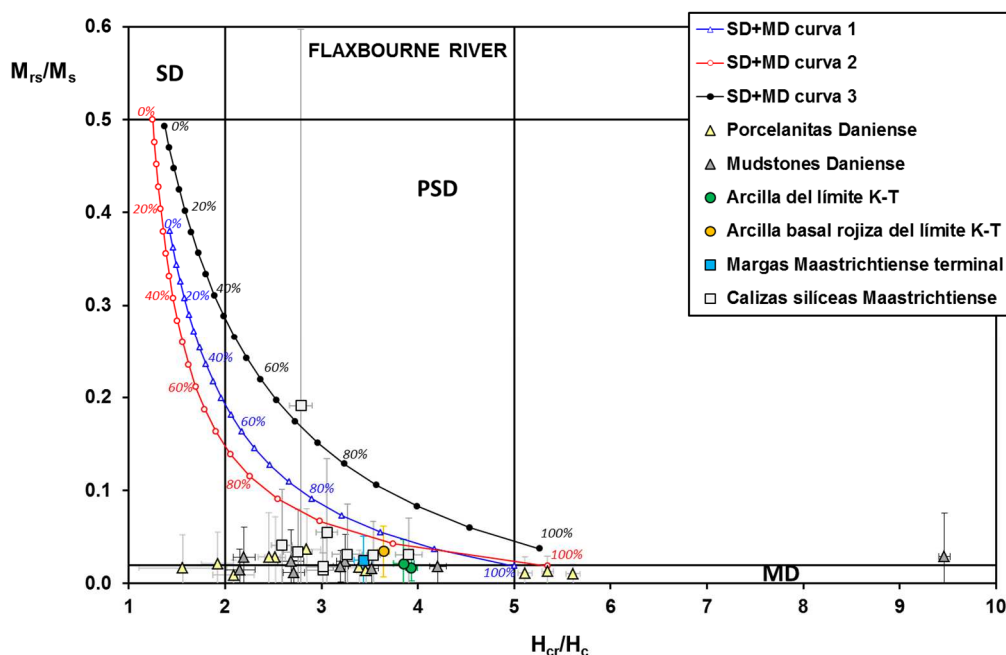


Figura 5.4.2.6. Diagrama de Day para las muestras de Flaxbourne River. Los límites que definen las regiones de los diferentes estados magnéticos y las curvas típicas de mezcla SD+MD-1, 2 y 3 son los de Dunlop (2002).

Si obviamos el desplazamiento de las muestras hacia la región baja del diagrama de Day, podemos observar que se distribuyen a lo largo de toda la anchura de la región PSD, con algunas muestras de mudstones y de porcelanitas del Daniense desplazadas hacia la derecha, hacia la región MD y más allá. Este desplazamiento indica, probablemente, que la fase de alta coercitividad presente en las muestras (según los ciclos de IRM) es goethita. A parte de todo esto, no se aprecian tendencias litológicas, salvo quizá un mayor agrupamiento de las muestras del Maastrichtiense terminal y una mayor dispersión del resto de litologías, lo que podría estar de acuerdo con una mayor homogeneidad de los distintos parámetros magnéticos en el Maastrichtiense terminal y un mayor grado de fluctuación en el Daniense basal. Tampoco se observa ningún comportamiento especial ni de las muestras de la arcilla del límite K-T (ya sea en su base, mitad inferior o mitad superior), ni en las margas justo debajo de la arcilla.

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos para cuatro muestras de Flaxbourne River. Los resultados aparecen en la Figura 5.4.2.7. Todos los ciclos son ruidosos y exhiben una tendencia general dominada por la fracción paramagnética, sin ninguna contribución evidente de la escasa fracción ferromagnética. Tan sólo se intuyen, muy levemente, caídas algo más fuertes por debajo de 100°C en las curvas de calentamiento de todas las muestras, que podrían indicar la presencia de algo de goethita.

También se puede intuir una pequeña contribución de un mineral con T_c en torno a 450-550° C para la muestra de la mitad inferior de la arcilla del límite (FR+0.5+1.5 cm, Figura 5.4.2.7 B), aunque también se podría interpretar como la presencia de pirita. Los cambios de pendiente en torno a los 200-300° C para la muestra de la base de la arcilla (FR+0+0.5 cm, Figura 5.4.2.7 C) podrían indicar la presencia de oxihidróxidos de hierro indeterminados. No obstante, estas características son muy poco claras y los ciclos son en general reversibles, lo que indica que la contribución de las fases indicadas es menor que en otras secciones. También se aprecia levemente, en todas las muestras, la presencia de puntos de inflexión en torno a 600° C, lo que indicaría que la fase de baja coercitividad que domina las curvas de IRM de todas las muestras es probablemente magnetita.

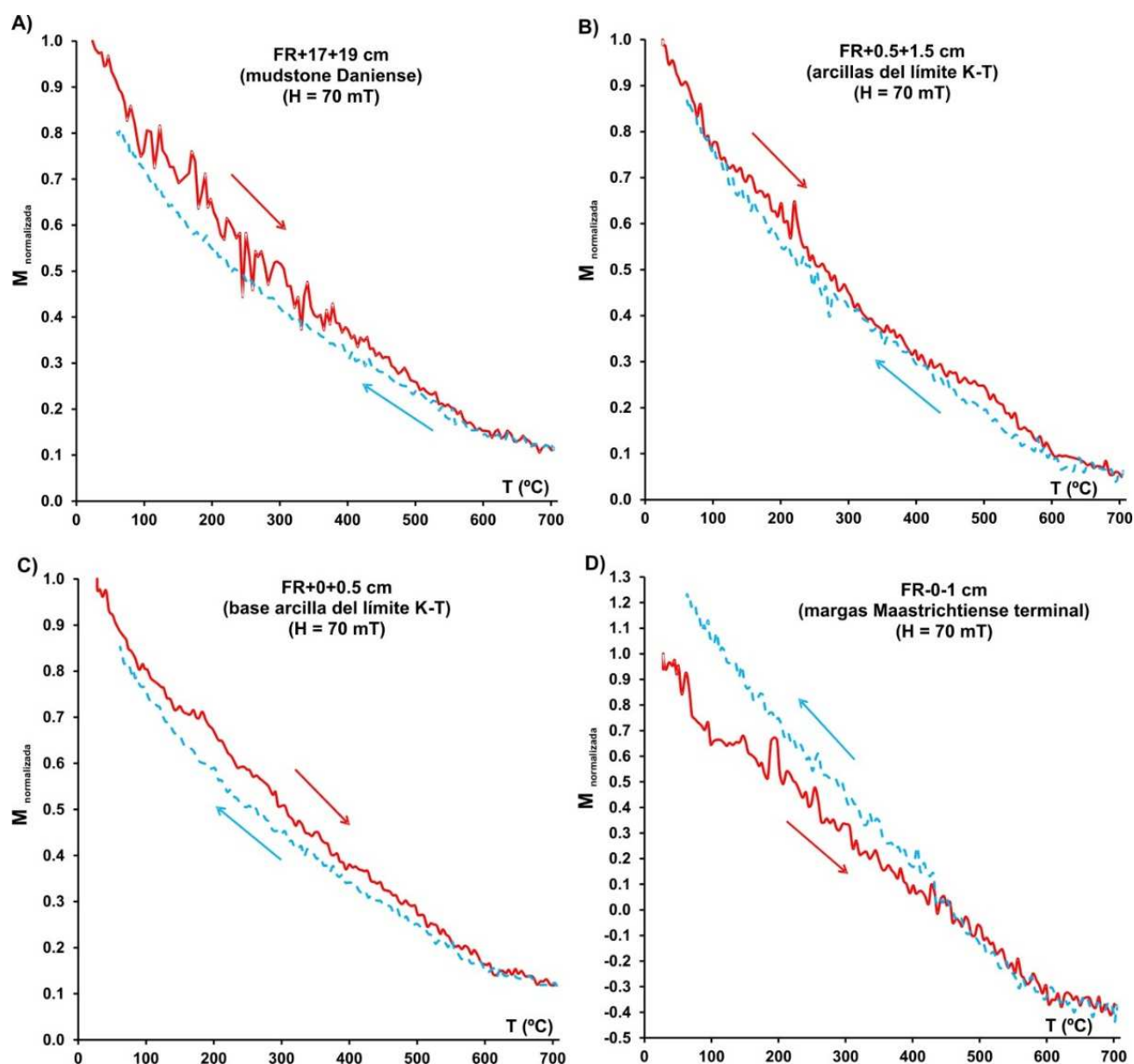


Figura 5.4.2.7. Ciclos termomagnéticos normalizados para varias muestras de Flaxbourne River. A) Muestra de mudstones del Daniense FR+17+19 cm (H = 70 mT, 40K/min). B) Muestra de la mitad inferior de la arcilla del límite K-T FR+0.5+1.5 cm (H = 70 mT, 40 K/min). C) Muestra de la base de la arcilla del límite K-T FR+0+0.5 cm (H = 70 mT, 40 K/min). D) Muestra de las margas inmediatamente inferiores a la arcilla del límite K-T FR-0-1 cm (H = 70 mT, 40 K/min).

Interpretación de los resultados y discusión

Todos los resultados anteriores indican que no hay indicios claros de la presencia de fases ferromagnéticas meteoríticas (espinelas ricas en Mg y Ni) en la base de la arcilla del límite K-T, ni en ninguna de las muestras analizadas. Los picos, de baja magnitud, en la susceptibilidad y la IRM_{500mT} detectados en la base de la arcilla son explicables aparentemente por el aumento en el contenido en terrígenos, sin necesidad de recurrir a otros factores. Los únicos indicios de que exista alguna diferencia entre las muestras de la arcilla del límite K-T y el resto de litologías son las tenues variaciones en la pendiente observadas en las curvas de calentamiento de los ciclos termomagnéticos. Estas variaciones podrían ser debidas a la existencia de pequeñas cantidades de pirita en la mitad inferior de la arcilla y de oxi-hidróxidos de hierro indiferenciados en la base de la arcilla. Hay que remarcar, no obstante, lo tenue de estos indicios. Si se mencionan aquí es, principalmente, porque son coherentes con lo que se ha observado, con mucha más claridad, en Woodside Creek.

Sobre las tendencias paleoambientales de los datos hay que decir, en primer lugar, que los primeros 40 cm del Daniense presentan mayores fluctuaciones en los distintos parámetros magnéticos. Estas fluctuaciones, en el caso de la susceptibilidad y la IRM_{500mT} , están correlacionadas con el contenido en terrígenos y la litología. Esto parece indicar que el principio del Daniense fue un periodo de inestabilidad, con variaciones fuertes en la producción de carbonatos y/o biosílice y por consiguiente en la importancia relativa de la fracción terrígena, como ya han mostrado otros autores (Strong, 2000; Hollis et al., 1995, 2003a, b). La susceptibilidad presenta, además, valores de fondo más elevados durante el Daniense basal que durante el Maastrichtiense terminal, dentro del rango estratigráfico analizado. Esto está, también, claramente correlacionado con el contenido en terrígenos, más elevado en el Daniense que en el Maastrichtiense. Esto podría indicar que tras el impacto meteorítico del límite K-T se estableció un periodo de mayor aporte de material terrígeno erosionado y transportado desde la masa continental cercana a la sección, ya sea por un incremento neto en la tasa de erosión y aporte continental, bien sea por variaciones en la distancia local entre la sección y las fuentes principales de terrígenos (desembocaduras de ríos y/o vientos procedentes del continente), bien por un descenso relativo del nivel del mar con el consiguiente acercamiento de la sección a la línea de costa. Esta última posibilidad es coherente con la propuesta de Hollis et al. (2003c), que interpretaron los datos micropaleontológicos de las secciones próximas de Branch Stream y Mead Stream como indicativos de una caída del nivel relativo del mar en el límite K-T; en contra de esta posibilidad estaría el hecho de su brusquedad y que la tendencia durante el Maastrichtiense terminal parece ir en sentido contrario, con una disminución progresiva de la fracción de terrígenos. Otra posibilidad, que el aumento en terrígenos se deba simplemente a un descenso en la tasa de producción de los otros componentes del sedimento (es decir carbonatos y biosílice), parece descartado por el hecho de que, si bien los carbonatos sí disminuyeron claramente debido a la extinción masiva que afectó a los foraminíferos, la biosílice por el contrario se incrementó significativamente, debido a que los radiolarios y las diatomeas no sufrieron extinciones significativas sino que se vieron favorecidos localmente por los cambios acaecidos después del límite K-T.

La coercitividad de la remanencia también presenta fluctuaciones en el Daniense, con tres ciclos sucesivos de aumento progresivo de los valores separados por caídas más o menos bruscas. Estos ciclos no parecen guardar ninguna relación ni con la litología, ni con las fluctuaciones de susceptibilidad e IRM_{500mT} . De modo intrigante, las caídas en la coercitividad de la remanencia que marcan el final de los dos primeros de estos ciclos se sitúan en +13+15 cm y +46+50 cm (~50 y 170 ka después del límite K-T, respectivamente), coincidiendo en ambos casos con el final de los dos picos sucesivos de producción de biosílice descritos por Hollis et al. (2003a, b). El tercer ciclo de incremento y caída de la H_{cr} está mucho peor definido, debido a la

baja resolución del muestro en esa parte de la sección, pero los datos son compatibles con una caída al final de este tercer ciclo en +120+125 cm (~430 ka después del límite K-T), es decir justo antes del periodo de máxima producción de biosílice indicado por Hollis et al. (2003a, b), que lo situaron entre 1.2 y 4 m. Los valores de H_{cr} indican, principalmente, la proporción relativa entre las fases de baja y de alta coercitividad que controlan las curvas de IRM. Aunque los datos disponibles no permiten sacar conclusiones firmes, sí se puede especular con la idea de que los incrementos en la abundancia de las fases de alta coercitividad (goethita principalmente según los ciclos termomagnéticos) presentes en el aporte de terrígenos al océano estén relacionados causalmente con los aumentos en la productividad del plancton silíceo (vía fertilización de las aguas superficiales con nanofases de hierro biodisponible; Rich y Morel, 1990; Shaked y Lis, 2012). Si esto fuese así, quedaría por dilucidar la causa primera del aumento de fases de alta coercitividad en los terrígenos, y aquí cabe especular también con la posibilidad de i) incrementos del transporte eólico desde las masas continentales cercanas, o ii) incrementos en el transporte de terrígenos por parte de icebergs procedentes de glaciares sobre las masas continentales cercanas (Raiswell et al., 2008a, b). Ambas posibilidades indicarían, probablemente, sucesivos enfriamientos climáticos en la región. Hay que resaltar, no obstante, que estas son solamente interpretaciones compatibles con los datos pero no pruebas concluyentes.

En el caso de Woodside Creek también se observaron fluctuaciones en los valores de H_{cr} , aunque el patrón no era tan claro como en Flaxbourne River y además presentaba correlación negativa con la IRM, sin observarse claramente una correlación con los picos de producción de biosílice. En Woodside Creek, además, este patrón se superponía a la existencia de picos esporádicos importantes de IRM asociados a bajas coercitividades (25-30 mT), mientras que en Flaxbourne River todas las muestras presentan valores significativamente mayores (entre 35 y 55 mT). Estos picos en Woodside Creek fueron explicados, tentativamente, como horizontes con mayor abundancia de fases biogénicas de baja coercitividad. La diferencia entre ambas secciones en lo referente a las fluctuaciones de H_{cr} puede deberse a su diferente posición a lo largo del talud continental: al ser más profunda y alejada del continente, Flaxbourne River recibiría un menor aporte de fondo de terrígenos y la bioproductividad sería más sensible a un incremento en el aporte de los mismos. Esto mismo haría que el aporte de materia orgánica al fondo marino fuera generalmente menor en Flaxbourne River que en Woodside Creek, lo que conllevaría diferencias significativas en el tipo de diagénesis temprana de los sedimentos. Esto tendría implicaciones tanto en la aparición de horizontes con fases biogénicas, como en las condiciones que se establecerían en el propio límite K-T, con un mayor aporte de materia orgánica muerta y condiciones más reductoras y anaeróbicas en Woodside Creek que en Flaxbourne River. Esto estaría de acuerdo con la interpretación de Strong (2000) acerca del establecimiento de condiciones disaeróbicas (sin llegar a ser anaeróbicas) en Flaxbourne y con la existencia de abundante pirita detectada en Woodside, mientras que en Flaxbourne sólo se detectan trazas.

5.4.3. Branch Stream

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En las Figuras 5.4.3.1 y 5.4.3.2 se recogen las variaciones de susceptibilidad, IRM_{500mT} , H_{cr} y S_{100mT} a lo largo de la sección. Los valores numéricos aparecen en la Tabla A.1.10 del Apéndice A.1. Se observa que la capa arcillosa basal del intervalo del límite K-T está asociada a incrementos importantes en la susceptibilidad, la IRM_{500mT} y la coercitividad de la remanencia, y aun descenso similar en el S-ratio. Los aumentos de susceptibilidad y H_{cr} son similares en magnitud a los que se observan en las capas arcillosas situadas en +8+10 cm, +21+22 cm y +26+27 cm, mientras que el aumento en la IRM es mucho mayor que el observado en esas capas. Esto indica que todas las capas arcillosas del Daniense basal están significativamente enriquecidas en materiales paramagnéticos y/o superparamagnéticos (que incrementan la susceptibilidad pero no la IRM) y algo enriquecidas en fases ferromagnéticas de alta coercitividad (que incrementan la IRM y la H_{cr}), pero que el enriquecimiento en fases ferromagnéticas de alta coercitividad es mucho mayor en la capa arcillosa basal del límite K-T. La capa de tintura de óxidos presenta valores relativamente bajos de susceptibilidad, IRM y H_{cr} , lo que indica que los óxidos de hierro responsables de su coloración son probablemente escasos y de baja cristalinidad.

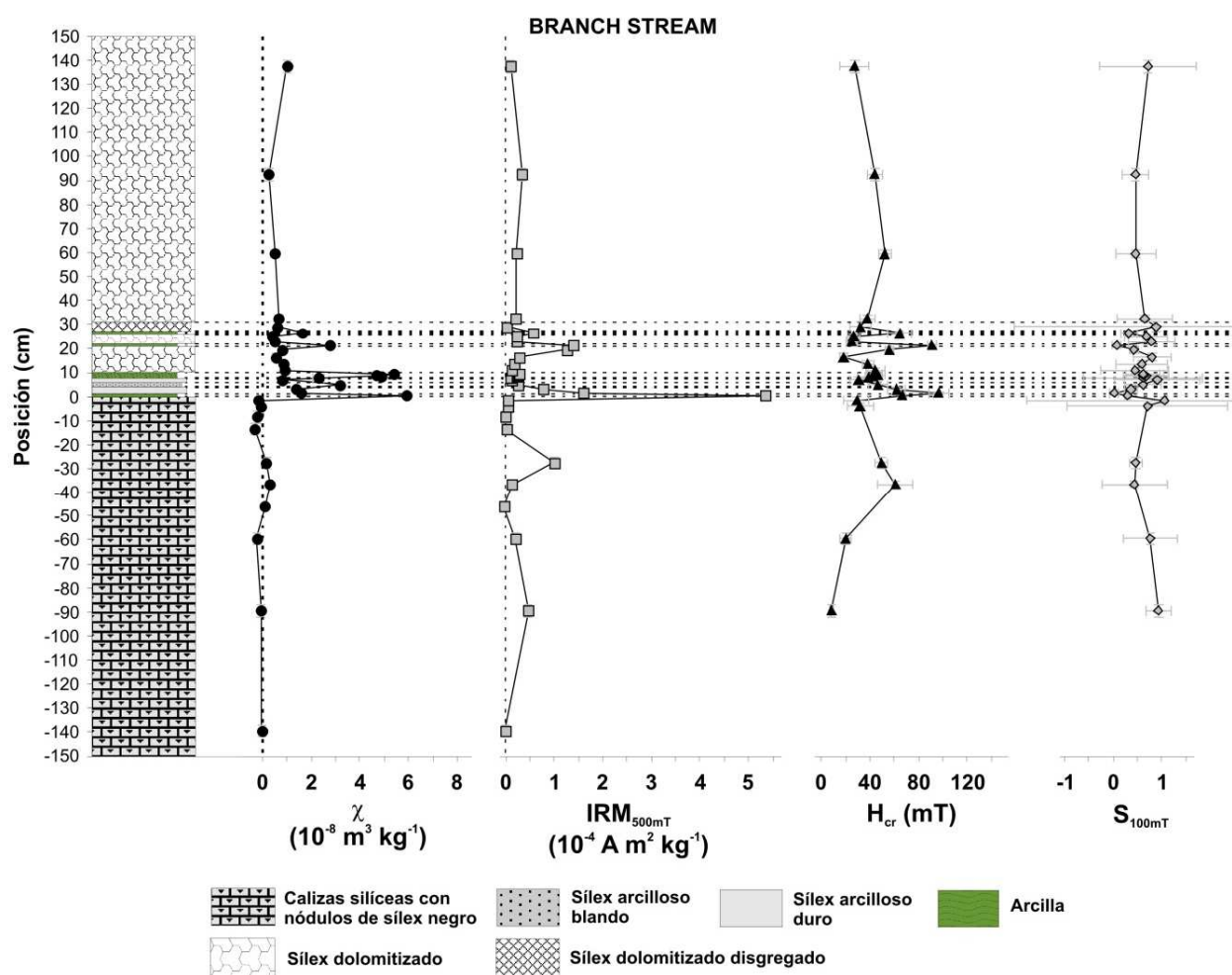


Figura 5.4.3.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Branch Stream.

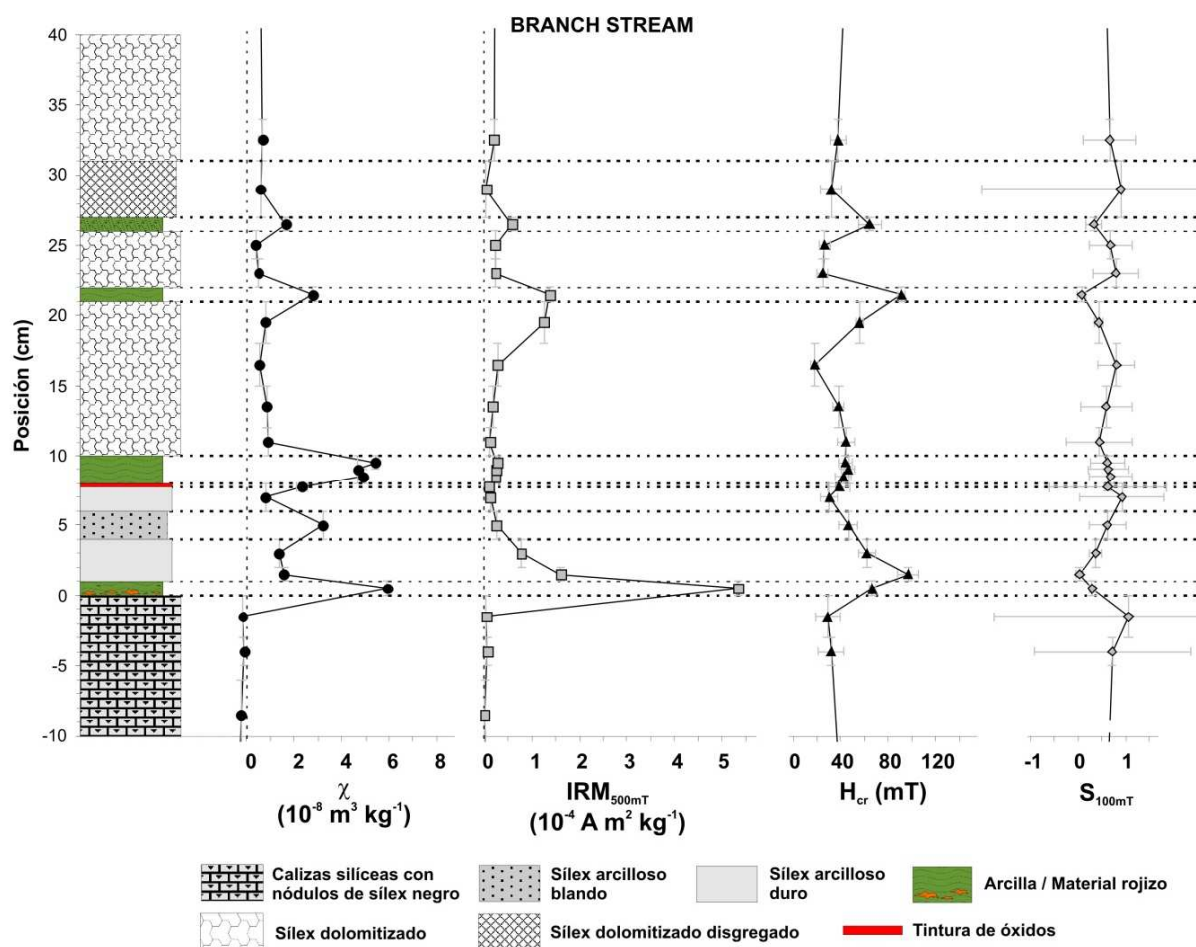


Figura 5.4.3.2. Ampliación de la Figura 5.4.3.1 en torno a la arcilla del límite K-T.

En general los parámetros magnéticos están correlacionados entre sí y con la litología. Las capas más arcillosas (más ricas en terrígenos) presentan valores mayores de susceptibilidad, IRM y coercitividad de la remanencia, a excepción de la segunda capa de arcilla (+8+10 cm), que presenta una alta susceptibilidad pero bajos valores relativos de IRM y H_{cr} . Parece que en esta capa se incrementa la abundancia de paramagnéticos y/o superparamagnéticos, pero no de ferromagnéticos de alta coercitividad como en el resto de arcillas. También es reseñable el hecho de que, si comparamos las capas arcillosas entre sí (sin fijarnos en el resto de litologías), se observa una tendencia clara: los valores de susceptibilidad e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ van disminuyendo progresivamente desde la arcilla basal del límite K-T (incluyendo el material hasta los +10 cm), que presenta los valores máximos, hasta la capa situada en +26+27 cm, que presenta los valores mínimos. Además de esto, en el Maastrichtiense terminal hay un horizonte (en -25-30 cm) con un valor alto de IRM y un valor de H_{cr} más alto que para el resto de muestras maastrichtienses.

Corrección por terrígenos

Se ha efectuado una corrección de los valores de susceptibilidad e $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ por el contenido en terrígenos, para lo que se han usado los datos de Hollis et al. (2003b, c), que estimaron el contenido en terrígenos en función del contenido en TiO_2 . En el caso de Branch Stream esta corrección es menos satisfactoria que para Woodside Creek o Flaxbourne River, porque el muestreo de los autores anteriores fue mucho menos detallado que el nuestro en los primeros 30 cm del Daniense. Esto hace que sus valores de terrígenos no reflejen fielmente los cambios litológicos. Al interpolar sus datos para aplicar la corrección

a los nuestros, sin duda estamos considerando contenidos en terrígenos demasiado bajos para varias de las capas arcillosas (que no fueron muestreadas por ellos). Por suerte, la corrección parece adecuada en el caso de la arcilla basal del límite K-T. Los resultados pueden verse en la Figura 5.4.3.3.

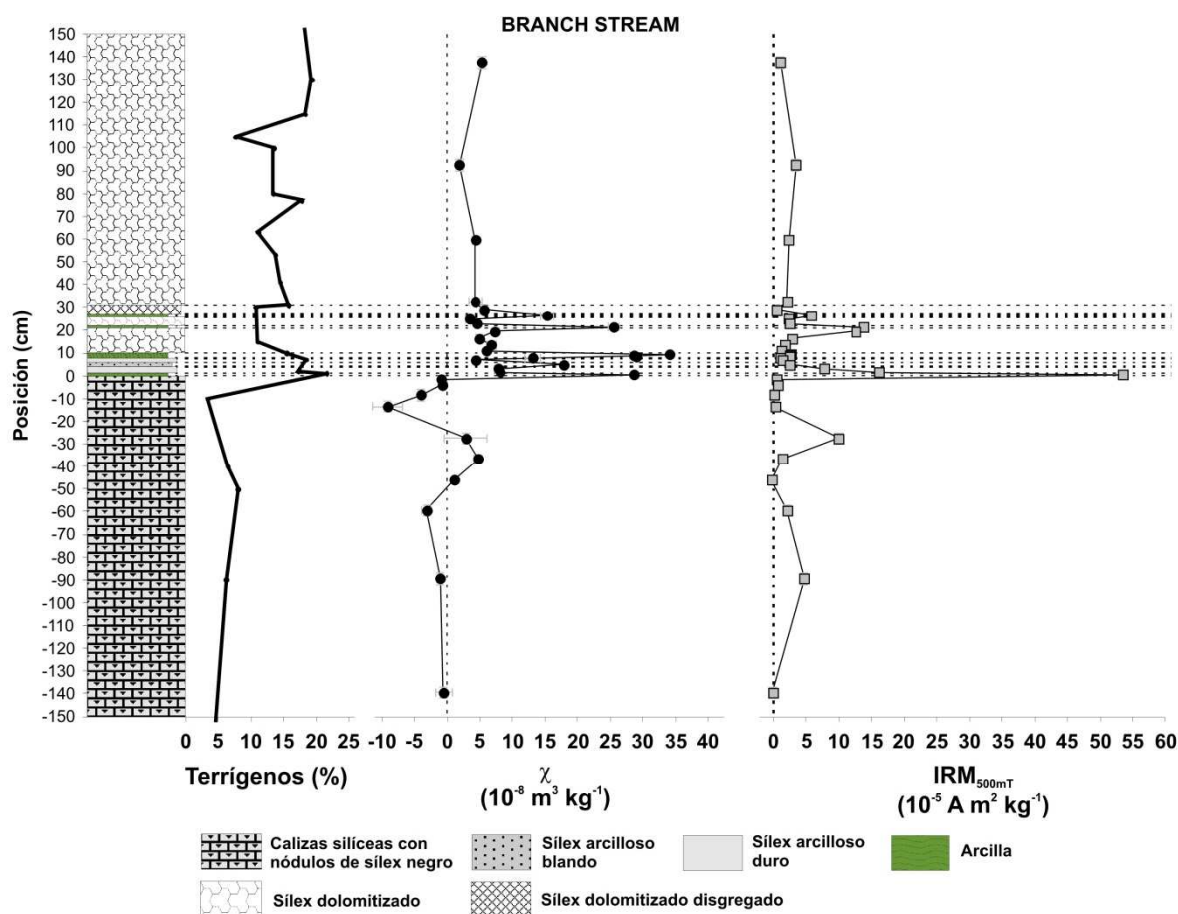


Figura 5.4.3.3. Fracción de terrígenos y susceptibilidad e IRM_{500mT} corregidos por terrígenos para Branch Stream.

Se observa que después de aplicar la corrección el pico de susceptibilidad de la base de la arcilla del límite se hace inferior al correspondiente a las arcillas en +8+10 cm, pero esto es debido a que para éstas arcillas la corrección no es adecuada, siendo su contenido en terrígenos mayor que el interpolado a partir de los datos de Hollis et al. (2003b, c). El pico de IRM, sin embargo, se mantiene, lo que indica que no es explicable simplemente por el aumento relativo del contenido en terrígenos de la arcilla del límite. Esto está de acuerdo con el hecho de que este pico se asocia a un fuerte aumento de la H_{cr} , lo que indica que hay un cambio en la mineralogía magnética y no simplemente un cambio de concentración.

Curvas de adquisición de la IRM

Las curvas de adquisición de la IRM de todas las muestras se recogen en la Figura 5.4.3.4 (salvo las más débiles, cuyo nivel de ruido era muy elevado y no se incluyen en la gráfica). Los colores de las curvas indican la litología, identificándose en la gráfica algunas de las muestras que presentan un comportamiento algo diferente del resto de muestras. La muestra de tintura de óxidos (BS+7.5+8 cm) no aparece en la gráfica, por su muy baja intensidad y su alto nivel de ruido.

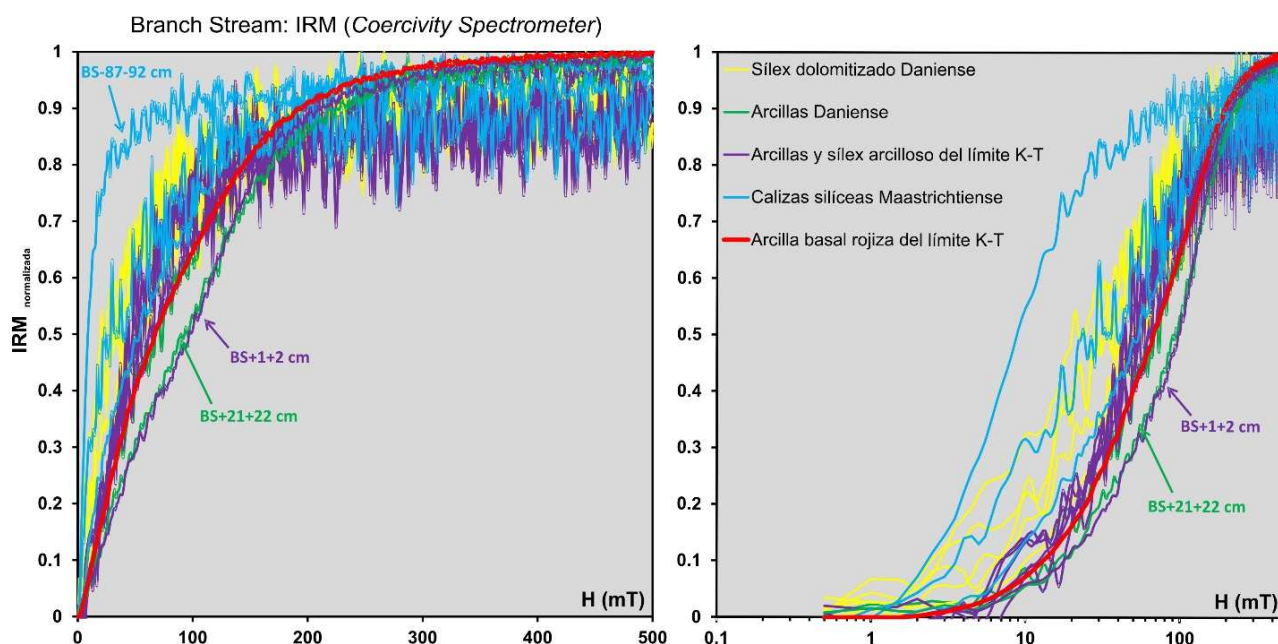


Figura 5.4.3.4. Curvas de IRM de las muestras de Branch Stream, separadas por litologías. Las curvas corresponden a la rama de desimagnetización DC (DC back demagnetization), invertida y normalizada. Izquierda, escala de campo aplicado lineal; derecha, escala logarítmica.

La mayoría de las muestras de todas las litologías tienen un comportamiento similar, con la IRM dominada por una fase de baja coercitividad que satura alrededor de los 200 mT, y una contribución de alta coercitividad que se manifiesta como un aumento lineal suave entre 200 y 500 mT, sin que las muestras lleguen a saturar en el campo máximo. Hay varias muestras, sin embargo, que tienen un comportamiento claramente distinto. La muestra del Maastrichtiense situada en +87+92 cm tiene un espectro de coercitividades de la remanencia claramente desplazado hacia campos bajos. Por otro lado, la capa arcillosa situada en +21+22 cm y la capa de sílex arcilloso duro en +1+2 cm son muy parecidas entre sí y presentan un espectro de coercitividades desplazado hacia campos altos, con un punto de inflexión en torno a los 100 mT que indica la presencia de dos fases. Por su parte, la muestra de la base rojiza de la arcilla del límite K-T (BS+0+1 cm, en rojo en la figura) tiene un comportamiento intermedio: su espectro de coercitividades está desplazado hacia campos ligeramente más altos que el de la mayoría de muestras, pero menores que en las dos muestras más coercitivas, y también parece intuirse un punto de inflexión en torno a los 100 mT que separa las contribuciones de dos fases distintas. Todo esto está de acuerdo, lógicamente, con los valores de la H_{cr} y de S_{100mT} , que reflejan las proporciones entre estas dos fases de alta y baja coercitividad.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis de las muestras (ver la Figura 5.4.3.5 para un conjunto representativo de muestras) son bastante ruidosos (aunque no tanto como los de Flaxbourne River) debido al bajo contenido en ferromagnéticos en general. Están dominados por la fracción paramagnética, que se ha corregido para poder calcular los parámetros de histéresis correspondientes. El porcentaje del campo máximo a partir del cual se ha calculado la tendencia lineal a corregir fue, en todos los casos, del 50% (es decir 250 mT). En el caso de las muestras más débiles (por ejemplo, la tintura de óxidos en +7.5+8 cm, Figura 5.4.3.5 C, o las calizas síliceas en -25-30 cm, Figura 5.4.3.5 F), el nivel de ruido es tan alto que estos parámetros pueden tener un gran error.

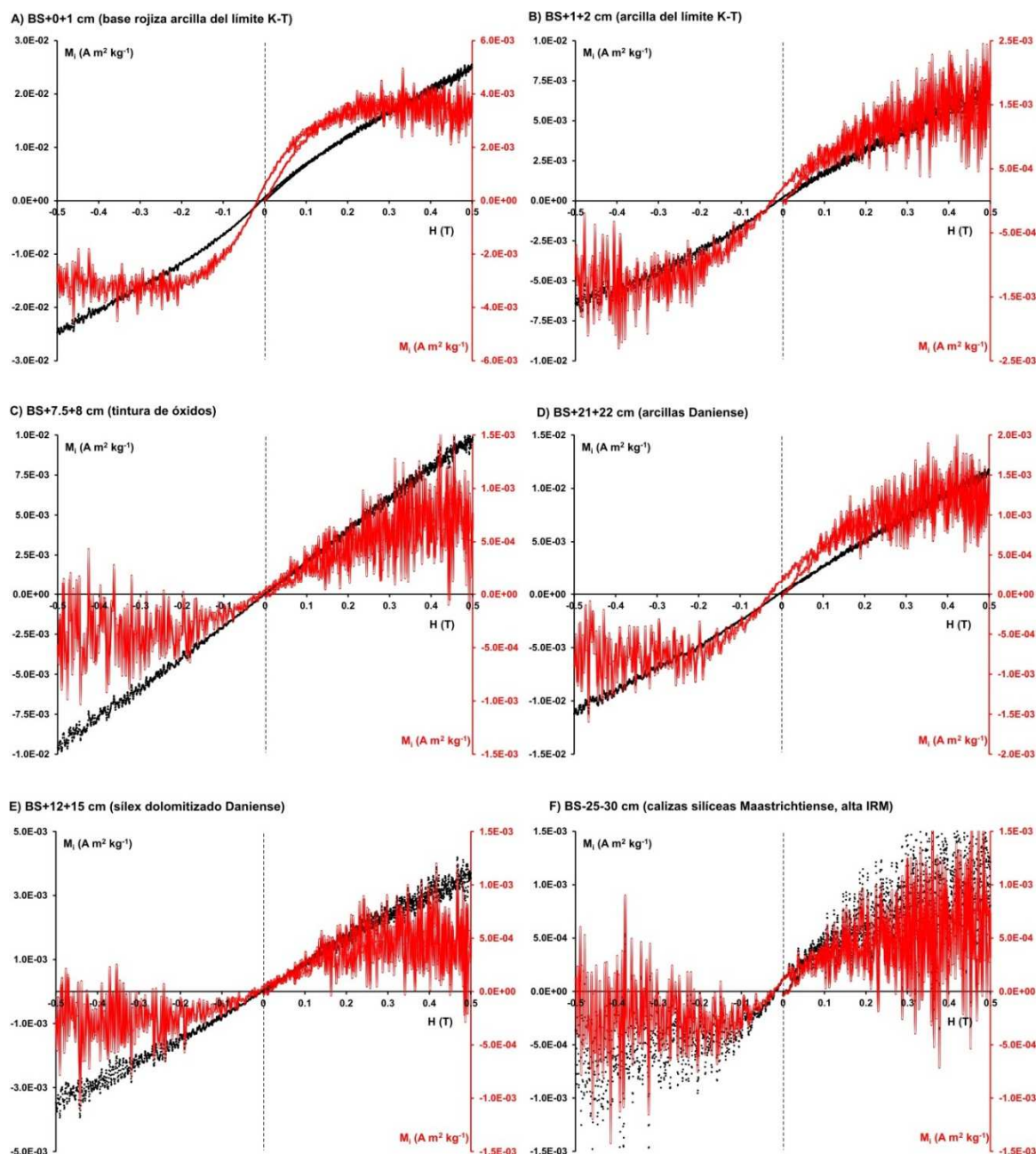


Figura 5.4.3.5. Ciclos de histéresis brutos (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojo) para varias muestras representativas de Branch Stream.

En la Figura 5.4.3.6 se ha representado un diagrama de Day para las muestras de Branch Stream (modificado según Dunlop, 2002). En primer lugar se aprecia que, igual que sucede en Flaxbourne River, la mayoría de las muestras caen en la parte baja del diagrama, en la zona con $M_{rs}/M_s < 0.05$. Ello puede deberse o a una poco satisfactoria corrección de los ciclos por fracción paramagnética, o bien a que las muestras presenten contenidos apreciables de material superparamagnético, lo que según Thompson y Oldfield (1986) desplaza la posición de las muestras hacia abajo. Hay algunas muestras, mayoritariamente las diversas capas arcillosas tanto del límite K-T como del Daniense, que se sitúan en la parte central del diagrama, en la región PSD y sobre las curvas de mezcla SD+MD. Las muestras de mayor coercitividad de la remanencia, incluida la de la arcilla rojiza basal del límite K-T, aparecen desplazadas hacia arriba y a la derecha de las curvas de mezcla, lo que es indicativo de que la fase de alta coercitividad que desplaza el espectro de coercitividades de estas muestras hacia campos altos es probablemente goethita (ver la Figura 3.6). En general, todas las arcillas aparecen hacia la derecha y hacia arriba respecto a la mayoría de

muestras de las otras litologías. Esto indica que, al margen de si la posición de las muestras está desplazada por una mala corrección por fracción paramagnética o por la presencia de material superparamagnético, las muestras arcillosas tienen mayores contribuciones de material de alta coercitividad, probablemente goethita.

Sobre una posible contribución superparamagnética hay que decir que, como en Flaxbourne River, en Branch Stream los valores de δM para todas las muestras son o bien indistinguibles de cero (teniendo en cuenta las barras de error), o bien inferiores al 3%. No obstante, hay que tener en cuenta que este parámetro se calcula a partir de la parte de relajación del ciclo de IRM medido con el Coercivity Spectrometer y que, por las propias características del instrumento, se refiere solamente al material superparamagnético con tiempos de relajación del orden de minutos. Una fracción superparamagnética con tiempos de relajación mucho menores no tendría efectos en el valor de δM . Por tanto, que los valores de δM sean nulos o muy bajos no hace imposible que exista una fracción superparamagnética, aunque sí indica que ésta, de existir, deberá tener tiempos de relajación y tamaños de grano/cristal muy bajos.

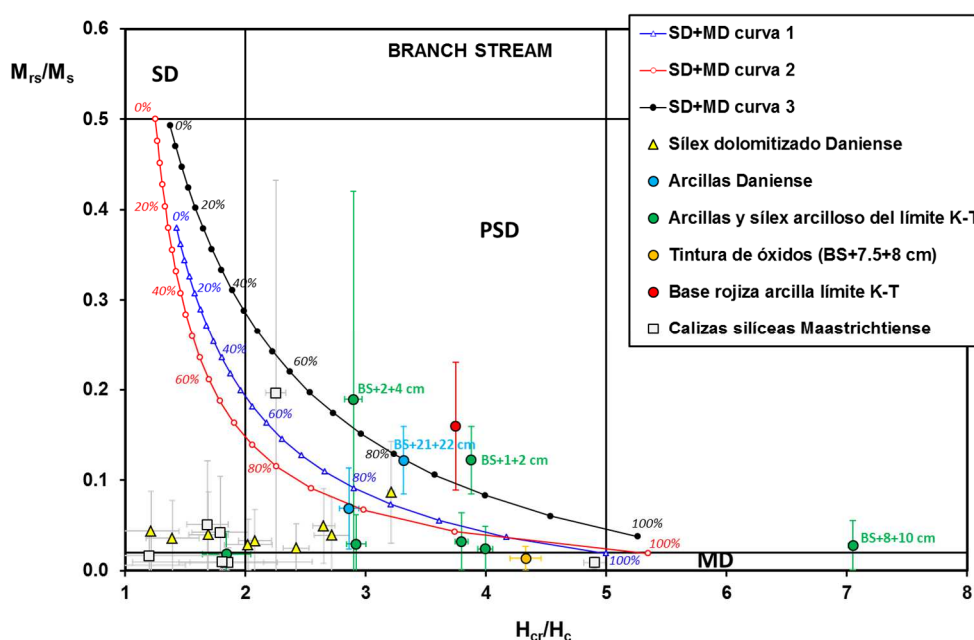


Figura 5.4.3.6. Diagrama de Day para las muestras de Branch Stream. Las curvas de mezcla SD+MD 1, 2 y 3 son las de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos de varias muestras representativas de la sección. Los resultados completos aparecen en la Figura 5.4.3.7, mientras que en la Figura 5.4.3.8 se han representado solamente las curvas de calentamiento que no pueden apreciarse claramente en la figura anterior debido a la mucho mayor intensidad de las curvas de enfriamiento. Todas las muestras se midieron con un campo externo aplicado de 70 mT y una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min, salvo la muestra de la base rojiza de la arcilla del límite K-T (BS+0+1 cm) para la que se midieron dos ciclos, uno a 70 mT y otro a 1 T.

Todas las muestras analizadas son irreversibles, con curvas de enfriamiento mucho más intensas que las de calentamiento y con aumentos en la imanación o jorobas a partir de 400-450° C, que alcanzan

un máximo en torno a 500° C y caen después rápidamente hasta 575-580° C. Estas jorobas son claramente indicativas de la presencia de abundante pirita en las muestras, que al ser calentada en atmósfera normal se transforma en magnetita (ver Apéndice A.2). Esto se observa en todas las muestras, independientemente de si se trata de las calizas silíceas del Maastrichtiense, de las arcillas del límite K-T o de las arcillas y el sílex dolomitizado del Daniense.

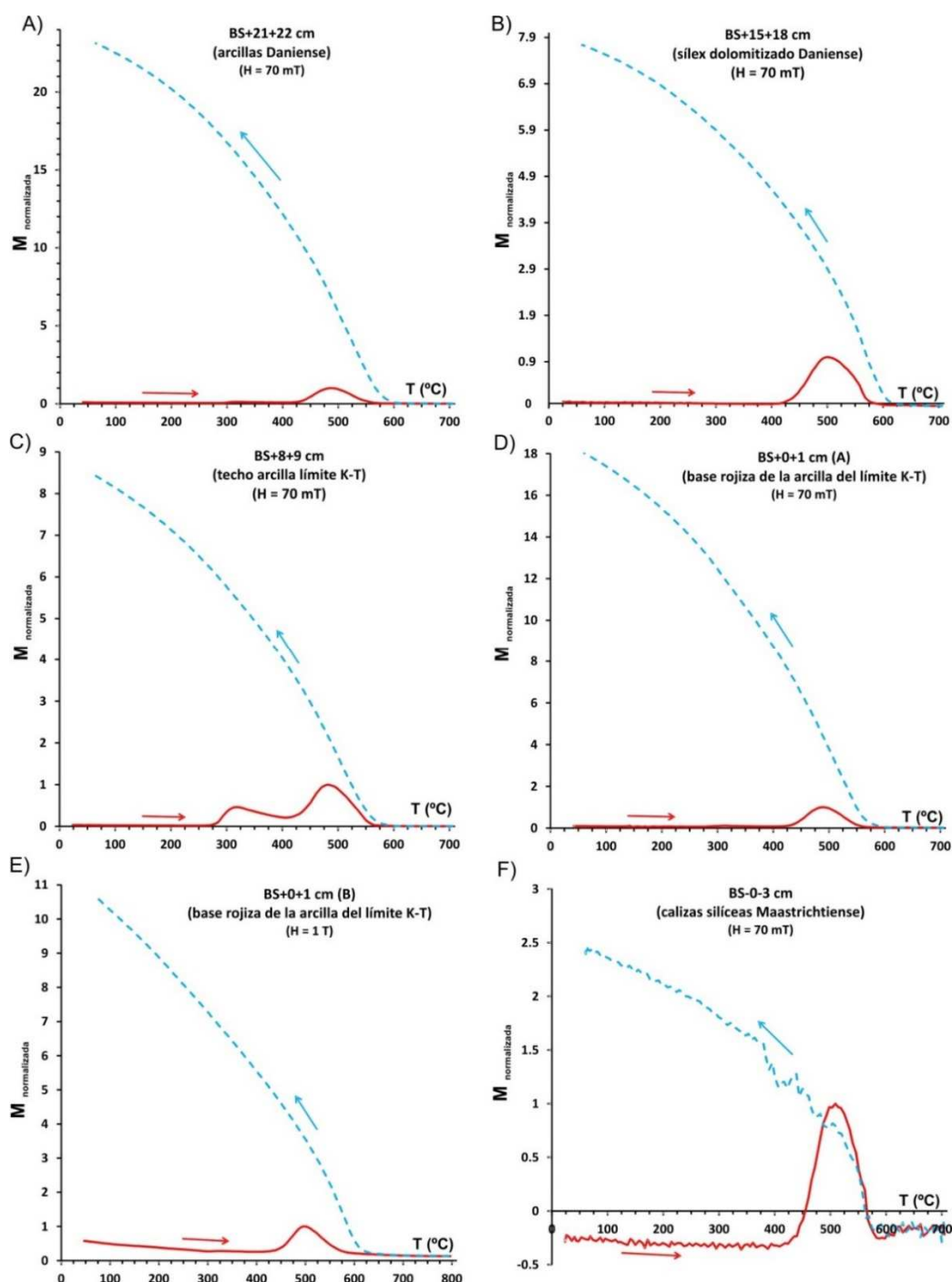


Figura 5.4.3.7. Ciclos termomagnéticos normalizados para varias muestras representativas de Branch Stream. La tasa de calentamiento-enfriamiento fue de 40 K/min en todos los casos. El campo externo aplicado se indica entre paréntesis.

Además de esto, las tres muestras de arcilla analizadas presentan otra joroba, de menor importancia pero muy clara, entre ~280 y 400° C, situándose el máximo en torno a 310-320° C. Estas jorobas son asimétricas, con un crecimiento mucho más rápido que el decrecimiento posterior. Son

claramente indicativas de la presencia de lepidocrocita y/o oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, que al ser calentados en atmósfera normal se transforman rápidamente en maghemita/magnetita, con el correspondiente aumento en la imanación. La maghemita se invierte a continuación en hematites, cuya presencia queda oscurecida por la señal de la abundante magnetita generada durante el calentamiento.

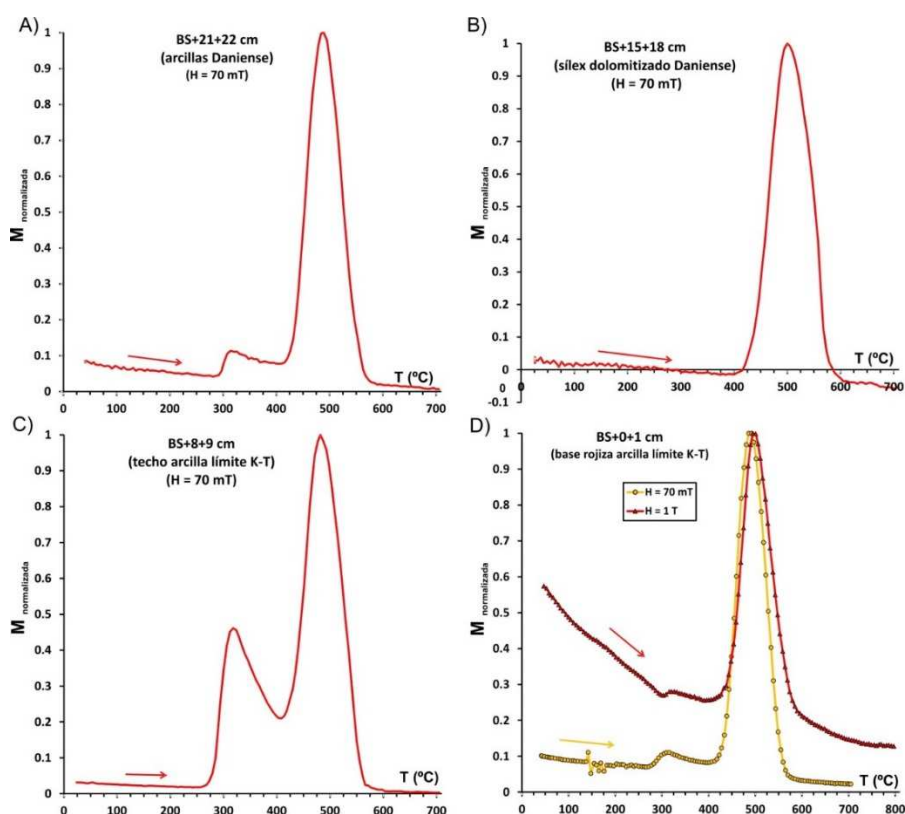


Figura 5.4.3.8. Curvas de calentamiento de los ciclos de la Figura 5.4.3.7, representadas sin las correspondientes curvas de enfriamiento para poder apreciarlas mejor.

Por último, en la curva de calentamiento medida con $H = 1$ T para la muestra de la arcilla basal rojiza del límite K-T se aprecian claramente una caída más fuerte en la imanación por debajo de 100 - 120°C y unas caídas en 200 - 300°C , justo antes de la joroba debida a los oxi-hidróxidos de hierro. Estas características indican claramente la presencia de goethita en la muestra, debiéndose las caídas por debajo de 120°C a su temperatura de Curie y las de 200 - 300°C a su transformación en hematites. Los efectos de esta goethita no son observables en el ciclo medido con $H = 70$ mT, debido a que éste es un campo demasiado bajo dada la muy alta coercitividad de la goethita. Por ello, no se puede descartar que en el resto de muestras analizadas también haya goethita y que no se detecte su señal. De hecho, en la curva de calentamiento de la muestra de sílex dolomitizado en +15+18 cm parece intuirse una caída con una pendiente ligeramente mayor por debajo de 100°C , lo que indicaría la presencia de goethita. Esto sería coherente con el hecho de que todas las curvas de IRM presentan una contribución de alta coercitividad.

En la Figura 5.4.3.9 se han representado juntas todas las curvas de calentamiento, junto con los rangos de temperaturas típicos de las distintas transiciones mencionadas, ya sean transiciones puramente magnéticas debidas a las distintas temperaturas de Curie, ya sean transformaciones mineralógicas debidas al calentamiento en atmósfera normal.

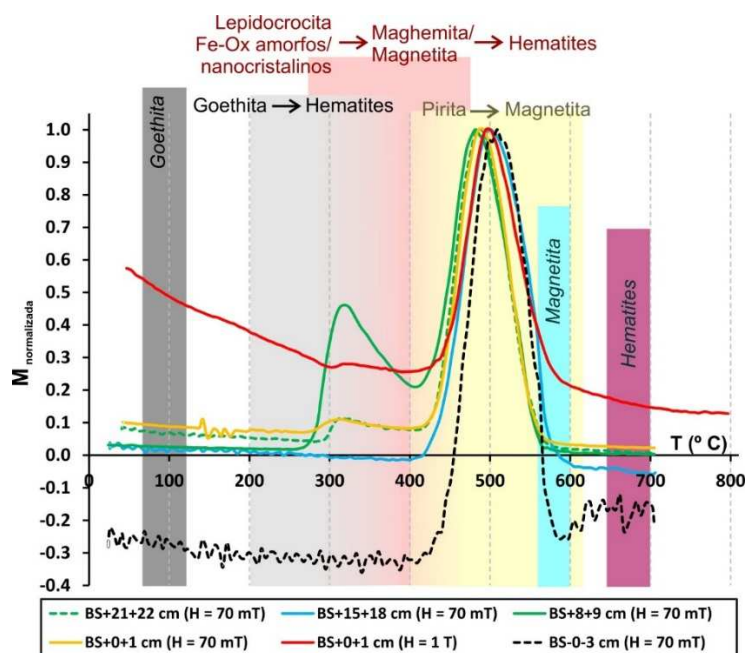


Figura 5.4.3.9. Curvas de calentamiento de Branch Stream junto con los rangos de temperatura típicos de varias transformaciones magnéticas debidas a las T_c de diferentes minerales (gris oscuro, goethita; azul, magnetita; burdeos, hematites) y mineralógicas (transformaciones de la goethita en hematites, la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita/magnetita y hematites, y la pirita en magnetita, en gris claro, rosa y amarillo).

Interpretación de los resultados y discusión

La base de la arcilla del límite K-T de Branch Stream presenta elevadas susceptibilidad e IRM_{500mT} , pero su coercitividad es intermedia-alta (67 mT) y su espectro de coercitividad de la remanencia está desplazado hacia campos altos. Aunque su IRM presenta una contribución de baja coercitividad, ésta es similar a la que aparece en el resto de muestras. Por tanto, se puede concluir que i) la arcilla basal del límite está enriquecida en material ferromagnético de alta coercitividad, parte del cual debe ser goethita, según la información proporcionada por los ciclos termomagnéticos, y ii) no hay evidencias de la presencia en esta capa de espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. Esta capa es rica también en pirita y en oxi-hidróxidos de hierro nanocristalinos/amorfos (que contribuyen a la alta susceptibilidad pero no a la IRM). La ausencia de espinelas indica que en esta sección la lámina de impacto probablemente no se depositó o no se ha preservado. El resto de muestras de la sección es también rico en pirita, lo que indica que durante el Maastrichtiense terminal, el límite K-T y el Daniense basal, el aporte de materia orgánica a los sedimentos de Branch Stream debía ser suficiente como para generar un importante horizonte anóxico y de condiciones reductoras en el sedimento, con la consiguiente reducción de las fases minerales férricas, la disolución del Fe^{2+} resultante y su precipitación en forma de pirita (FeS_2) al encontrarse con los iones sulfuro generados en la zona de sulfatorreducción. Esto es coherente con la proximidad de la sección a la paleocosta de Nueva Zelanda, ya que en esta situación es esperable un aporte de materia orgánica mayor que en zonas más profundas. No obstante, los datos sugieren que estas condiciones se intensificaron en el intervalo arcilloso del límite K-T. En la Tabla 5.4.3.1 se recogen los valores de la imanación en el máximo de las jorobas debidas a la transformación de la pirita en magnetita, pudiendo considerarse que, en primera aproximación, la abundancia de pirita es proporcional a estas imanaciones pico (denotadas con M_{pirita}). Efectivamente, las mayores concentraciones de pirita se detectan en el intervalo arcillosos del límite K-T, en su base rojiza y especialmente en su parte alta. La segunda capa arcillosa del Daniense (en +21+22 cm) es también rica en pirita, aunque algo menos.

Tabla 5.4.3.1. Imanación máxima en la joroba debida a la pirita en las curvas termomagnéticas, Branch Stream.

Muestra	Litología	M _{pirita} (Am ² kg ⁻¹)
BS+21+22 cm	Arcillas Daniense	0.0113
BS+15+18 cm	Sílex dolomitizado Daniense	0.0037
BS+8+9 cm	Techo intervalo arcilloso límite K-T	0.0785
BS+0+1 cm	Base rojiza arcilla límite K-T	0.0314
BS-0-3 cm	Calizas silíceas Maastrichtiense	0.0008

Además de la arcilla basal del límite K-T, el resto de capas arcillosas presentan también elevadas susceptibilidades, IRM_{500mT} y H_{cr}, lo que indica un aumento en la importancia de las fases ferromagnéticas de alta coercitividad (salvo la arcilla en +8+10 cm, que sólo presenta elevada susceptibilidad). En todas ellas hay presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, que contribuirían a la susceptibilidad. Presumiblemente, la fase de alta coercitividad responsable de esos valores de IRM y coercitividad sea goethita, aunque esto no ha podido confirmarse con los ciclos termomagnéticos debido al bajo campo utilizado. Queda por tanto claro que en Branch Stream la presencia de oxi-hidróxidos de hierro no está circunscrita a la arcilla basal del límite K-T, sino que se encuentran también en diversos horizontes del Daniense. Esto, junto con la aparente ausencia de una lámina de impacto clara en la sección, indica que estos oxi-hidróxidos de hierro, así como la goethita, probablemente no sean fases meteoríticas oxidadas como han propuesto algunos autores en otras secciones (Wdowiak et al., 2000; Bauluz et al., 2000; Verma et al., 2001; Bhandari et al., 2002), sino que probablemente se formaron por oxidación a partir de la pirita diagenética presente en los sedimentos.

La base del Daniense está marcada por importantes fluctuaciones en la litología, el contenido en terrígenos y los parámetros magnéticos. Al comparar entre sí las distintas capas arcillosas ricas en fases ferromagnéticas de alta coercitividad y en oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos, se aprecia un descenso progresivo en la intensidad de los picos de IRM_{500mT}, con valores mayores en la arcilla basal del límite K-T y menores en la capa arcillosa en +26+27 cm. Esto es coherente con el patrón observado para el contenido en pirita diagenética (de la que probablemente proceden los oxi-hidróxidos de hierro, incluida la goethita, por oxidación), que sigue esa misma tendencia decreciente. Si esto es así, probablemente se deba a un suavizado progresivo en la intensidad de los eventos de condiciones anóxicas/reductoras responsables de la aparición de la pirita en los sedimentos. Integrando en este modelo la propuesta de Hollis et al. (2003c) de una caída en el nivel relativo del mar en el límite K-T seguida de una transgresión, los datos serían compatibles con un evento anóxico (en el sedimento, no necesariamente en la columna de agua) coincidente con dicha caída (debido a un mayor aporte de materia orgánica al acercarse la paleocosta a la sección), seguido por varios eventos anóxicos sucesivos, de intensidad decreciente, a lo largo de los primeros 30 cm del Daniense (~120 ka si consideramos que la sección es continua o casi continua, hasta 220 ka si aceptamos un hiato de ~100 ka en el límite K-T). Estos eventos sucesivos, superpuestos a un paulatino regreso a las condiciones hemipelágicas originales y a una paulatina reincorporación a la zona de *upwelling*, podrían estar relacionados con la inestabilidad medioambiental tras el límite K-T. Ésta podría reflejarse en variaciones bruscas en el aporte de materia orgánica a las secciones marinas cercanas a la costa, o en eventos esporádicos de proliferación explosiva de especies oportunistas, con picos de producción de materia orgánica y con eventos anóxicos asociados en los sedimentos. A medida que las condiciones se fueron recuperando, que la costa fue retrocediendo y que Branch Stream volvió a estar situada en un ambiente hemipelágico de *upwelling*, estos eventos habrían dado paso a una producción de biosilíce mayor y más estable.

5.4.4. Mead Stream

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En las Figuras 5.4.4.1 y 5.4.4.2 se recogen las variaciones estratigráficas de los cuatro parámetros magnéticos usuales. Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.11 del Apéndice A.1. Se observa que la primera capa arcillosa del Daniense (“arcilla del límite K-T”) presenta valores elevados de susceptibilidad e IRM_{500mT} , especialmente en su mitad inferior, así como valores altos de la coercitividad de la remanencia y valores bajos de S_{100mT} . Esto indica que se encuentra enriquecida en material ferromagnético de alta coercitividad. Los picos asociados a la arcilla del límite K-T no son igualados por ninguna otra muestra de la sección, aunque también se detectan picos de susceptibilidad, mucho menores, en la muestra del Maastrichtiense terminal situada en -5-7 cm y en la segunda capa de arcilla del Daniense (situada en +32+34 cm). Estos picos secundarios de susceptibilidad no están asociados a incrementos de IRM_{500mT} , lo que indica que no se deben a un aumento en el contenido en ferromagnéticos sino en paramagnéticos y/o superparamagnéticos, y además presentan valores relativamente bajos de coercitividad de la remanencia. Esto se aprecia mejor en la Figura 5.4.4.3, donde se han eliminado los valores de los parámetros para la arcilla del límite K-T para permitir una mejor visualización de los valores del resto de muestras. También se detecta un incremento moderado de la susceptibilidad, acoplado a un incremento similar de la IRM_{500mT} y a un descenso de la H_{cr} , en la muestra del Maastrichtiense situada en la posición más baja de la columna (-85-90 cm). Por el contrario, no se detecta ningún pico en la muestra inmediatamente por debajo de la arcilla del límite K-T.

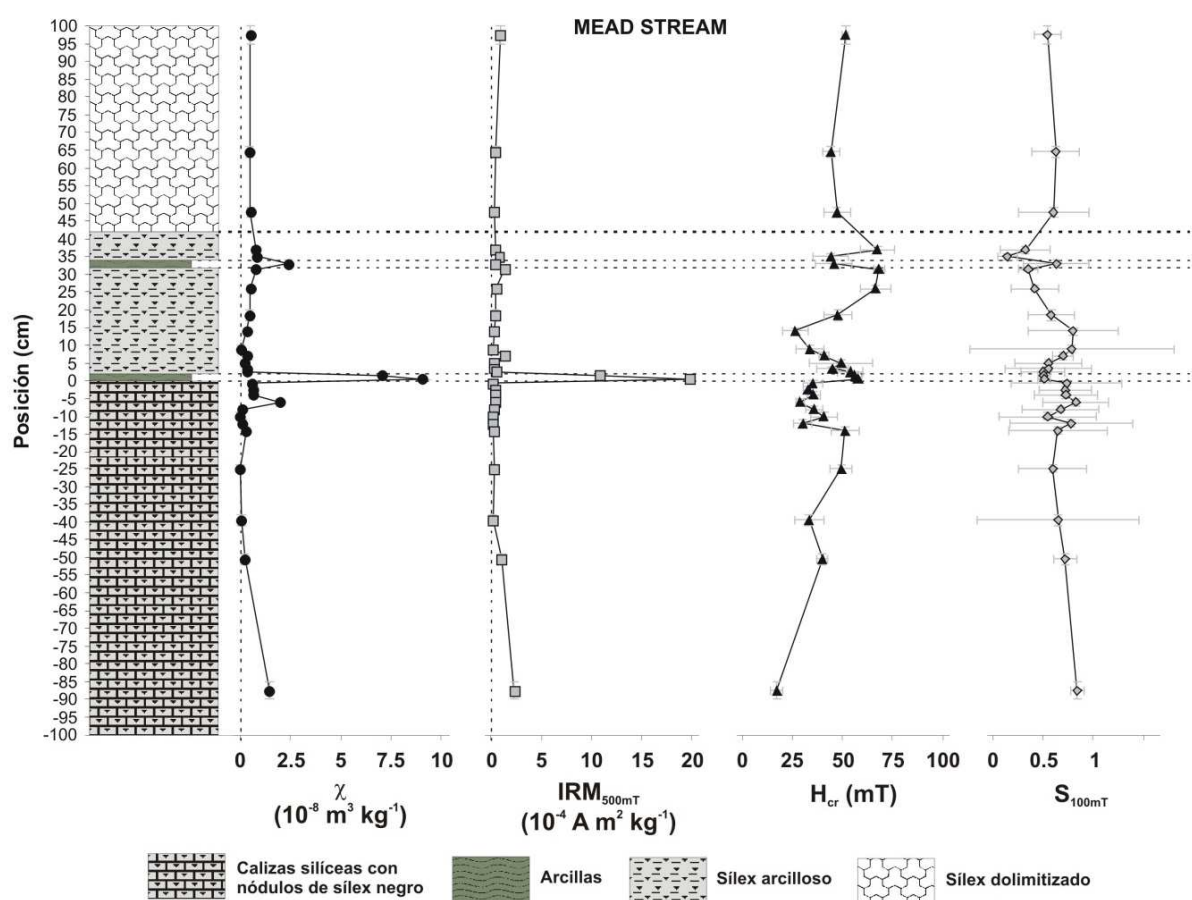


Figura 5.4.4.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Mead Stream.

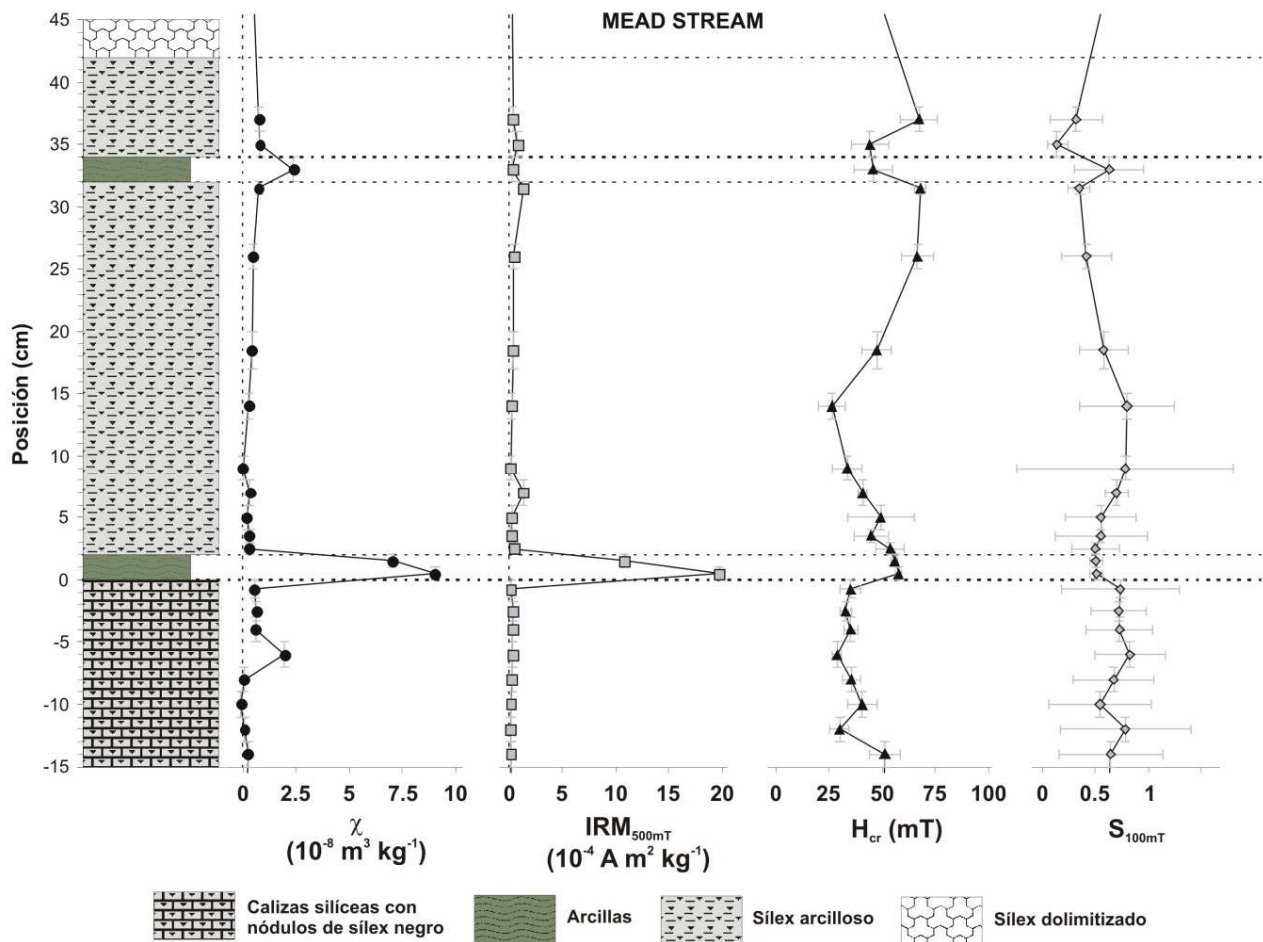


Figura 5.4.4.2. Ampliación de la Figura 5.4.4.1 en torno a la arcilla del límite K-T.

Si observamos el comportamiento de los parámetros una vez eliminados de la gráfica los valores de la primera capa de arcilla (Figura 5.4.4.3) vemos que en el Maastrichtiense terminal las variaciones de IRM_{500mT} parecen correlacionarse negativamente, aunque de forma no del todo estricta, con las variaciones de H_{cr} , con valores relativamente altos de IRM_{500mT} asociados a valores relativamente bajos de H_{cr} . En el Daniense basal sucede lo contrario: los aumentos de IRM_{500mT} parecen estar asociados a valores moderados o altos de la H_{cr} . En concreto, en el Daniense basal se observan tres picos discretos de IRM_{500mT} (cuatro, si consideramos el aumento en la muestra más superior del Daniense) asociados a incrementos (más suaves, que abarcan más muestras) de la H_{cr} .

La IRM_{500mT} nos informa, en primera aproximación, de la abundancia de materiales ferromagnéticos, mientras que la H_{cr} nos da una idea de la proporción, dentro de la contribución ferromagnética, que guardan entre sí las fases de alta y de baja coercitividad. Por tanto los datos indican que en el Daniense aparecen aumentos sucesivos en la abundancia de fases ferromagnéticas de alta coercitividad, que incrementan los valores de IRM_{500mT} y de H_{cr} , mientras que en el Maastrichtiense se observan aumentos esporádicos de las fases de baja coercitividad, que incrementan la IRM_{500mT} pero disminuyen la H_{cr} . Cabe suponer que esta diferencia implica que hay dos mecanismos distintos controlando las fluctuaciones en los parámetros magnéticos en el Maastrichtiense terminal y en el Daniense basal.

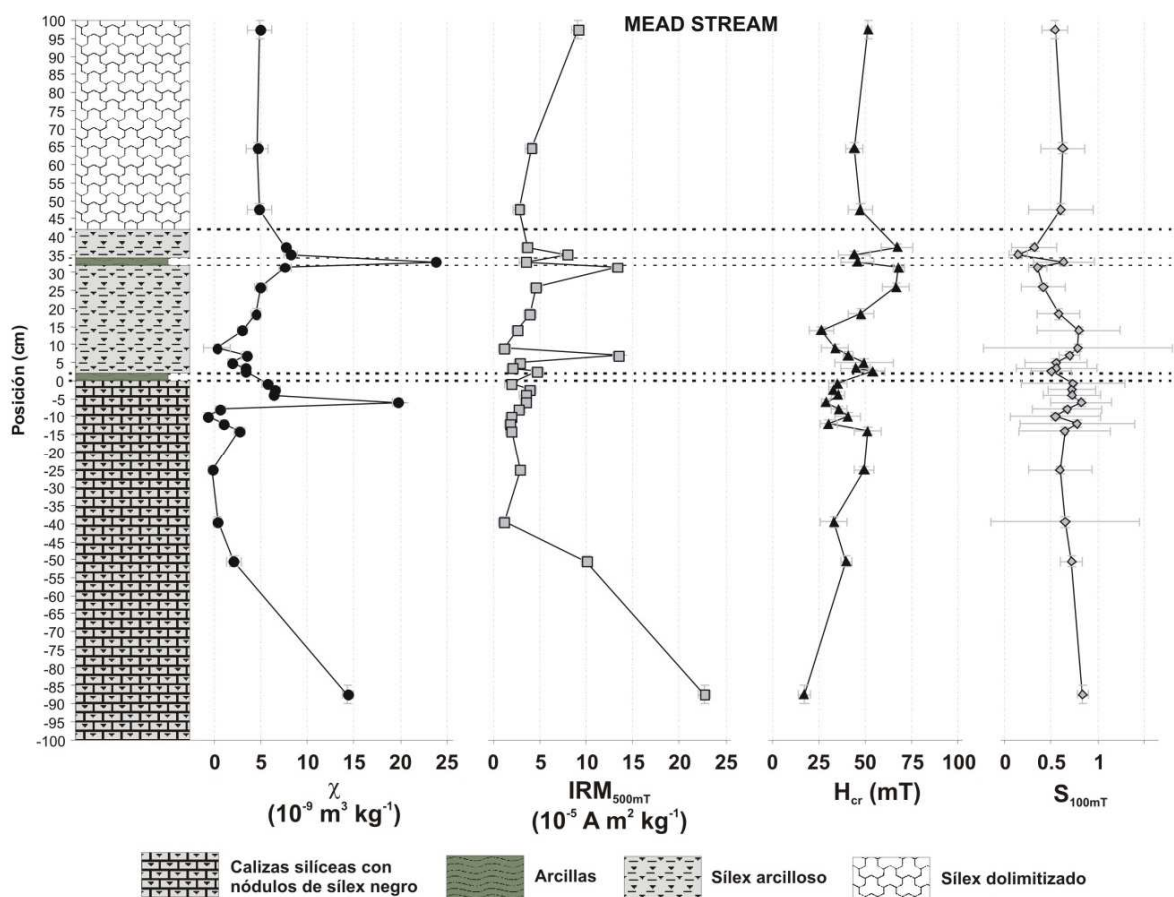


Figura 5.4.4.3. Parámetros magnéticos en Mead Stream tras eliminar los valores correspondientes a la arcilla del límite K-T.

Corrección por terrígenos

Se han corregido los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} por el contenido en terrígenos. Para ello se han utilizado los datos de Hollis et al. (2003b, c), que estimaron el contenido en terrígenos a partir de la abundancia de TiO_2 . Cuando la posición de las muestras no coincide exactamente con el muestreo de los autores mencionados se han interpolado sus datos. En el caso de Mead Stream, dada la escasa variación del contenido en terrígenos (excepto en las dos capas arcillosas del Daniense), esta corrección es muy satisfactoria, a diferencia de lo que ocurría en Branch Stream (ver apartado 5.4.3). Los parámetros corregidos, junto con el contenido en terrígenos, aparecen en la Figura 5.4.4.4.

Tras efectuar la corrección observamos varias cosas importantes. En primer lugar, el pico de susceptibilidad asociado a la segunda capa de arcilla del Daniense desaparece completamente, de donde se deduce que este pico se debe principalmente a la mayor abundancia de minerales paramagnéticos de origen detrítico (arcillas, por ejemplo). En segundo lugar, los picos de susceptibilidad e IRM_{500mT} de la arcilla del límite K-T disminuyen drásticamente su importancia. Esta arcilla sigue presentando valores de ambos parámetros por encima de la media del resto de muestras, pero inferiores a los picos asociados a otros horizontes. Así, los mayores valores corregidos tanto de susceptibilidad como de IRM se encuentran ahora en las muestras de la parte baja del Maastrichtiense, y también se observa un mayor valor de susceptibilidad en la muestra situada en -5-7 cm (este pico no desaparece, sino que se hace más importante tras la corrección).

De todo lo anterior hay que concluir que los picos de susceptibilidad e IRM_{500mT} asociados a la arcilla del límite K-T se deben sólo parcialmente a los minerales paramagnéticos y ferromagnéticos detríticos normales (arcillas, titanomagnetitas, etc.), pero que una parte de estos picos debe tener otro origen.

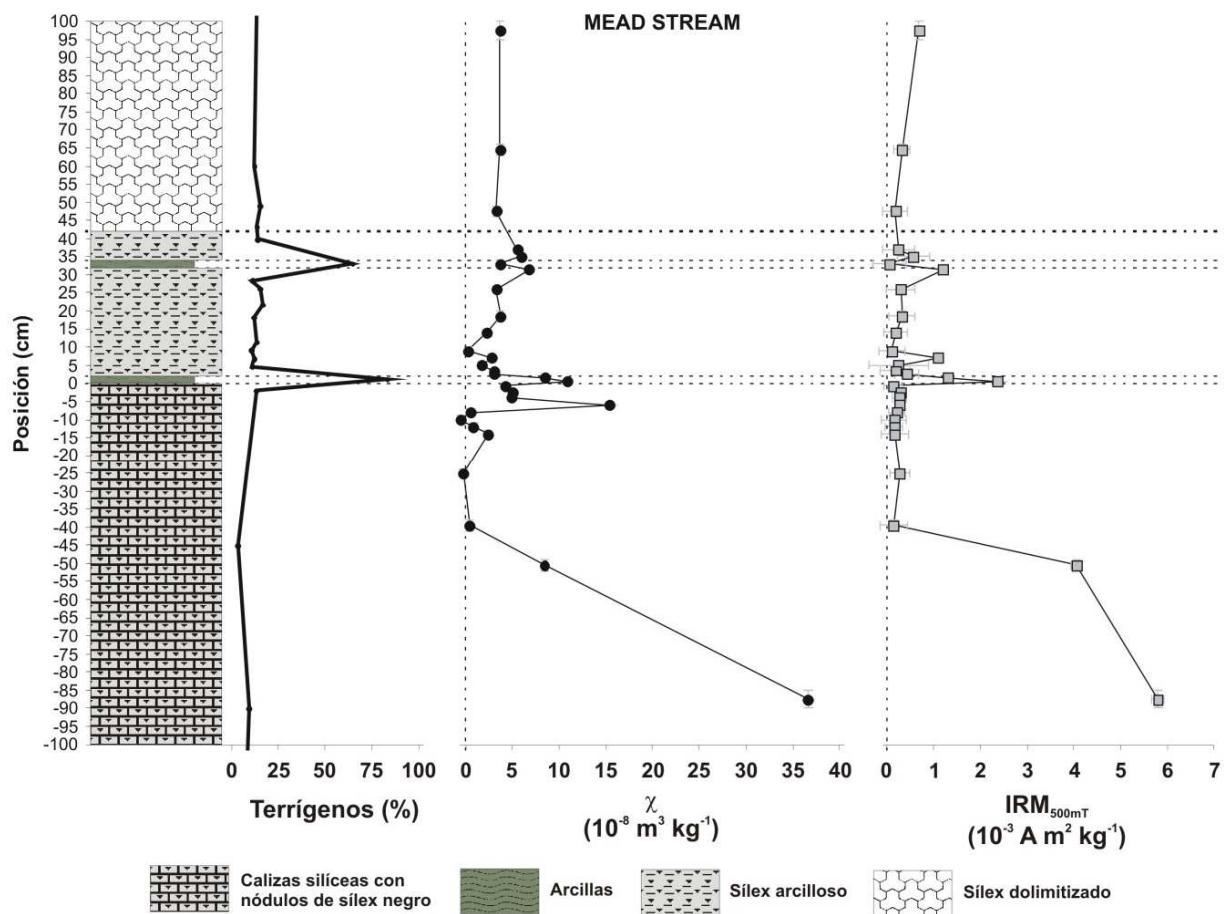


Figura 5.4.4.4. Fracción de terrígenos y susceptibilidad e IRM_{500mT} corregidos por terrígenos para Mead Stream.

Curvas de adquisición de la IRM

Las curvas de adquisición de la IRM de las muestras de Mead Stream aparecen en la Figura 5.4.4.5, separadas por litologías (ver código de colores). Se identifican específicamente las muestras que presentan un comportamiento algo distinto del general. Todas las curvas están dominadas por una fase de baja coercitividad que parece saturar en torno a 150 mT, pero todas presentan también una contribución de alta coercitividad que hace que la IRM siga aumentando linealmente y no llegue a saturar completamente en 500 mT. Las diferencias entre curvas parecen deberse, principalmente, a la proporción relativa entre estas dos contribuciones. Hay dos muestras un poco distintas: la muestra de sílex arcilloso del Daniense situada en +31+32 cm, que presenta un pico de IRM_{500mT} y de H_{cr} , tiene un espectro de coercitividades desplazado hacia campos algo más altos; y la muestra de calizas silíceas del Maastrichtiense en -85-90 cm, que presenta un pico de IRM_{500mT} y un valor bajo de H_{cr} , tiene un espectro de coercitividades claramente desplazado hacia campos más bajos.

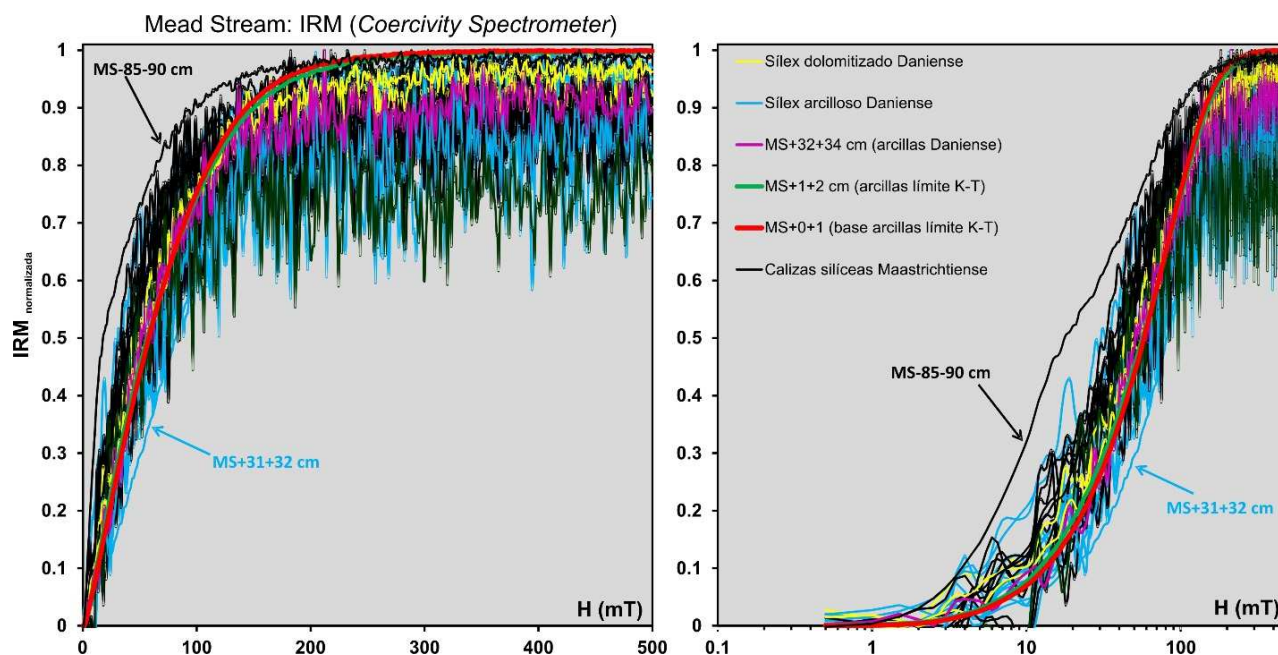


Figura 5.4.4.5. Curvas de IRM de las muestras de Mead Stream, separadas por litologías. Las curvas corresponden a la rama de desimantación DC (DC back demagnetization), invertida y normalizada. Izquierda, escala de campo aplicado lineal; derecha, escala logarítmica.

Las curvas de las muestras de la arcilla del límite K-T tienen un comportamiento intermedio similar al del resto de muestras, siendo las únicas diferencias reseñables que tienen un nivel de ruido mucho menor, debido a su elevado valor de IRM500mT, y que parecen alcanzar un mayor grado de saturación que el resto en 500 mT.

Ciclos de histéresis

En la Figura 5.4.4.6 se recogen varios ciclos de histéresis representativos. En general están dominados por la fracción paramagnética y son muy ruidosos debido al bajo contenido en ferromagnéticos de la mayoría de las muestras. Los correspondientes a las muestras más intensas, como las de la arcilla del límite K-T, están sin embargo bien resueltos. Los ciclos se han corregido de fracción paramagnética ajustando a una recta por encima de 250 mT y después se han calculado los parámetros de histéresis. En la Figura 5.4.4.7 se han representado las muestras en un diagrama de Day (modificado según Dunlop, 2002).

La mayoría de las muestras caen en la región PSD del diagrama, sobre las curvas de mezcla SD+MD. Algunas caen por encima y a la derecha de estas curvas, lo que probablemente indica la presencia de goethita (ver Figura 3.6 en el apartado 3.2.2). No hay ninguna tendencia litológica evidente, salvo quizá que las muestras de la arcilla del límite K-T (tanto la mitad inferior como la superior) se sitúan hacia la parte izquierda de las curvas, lo que indica posiblemente menores tamaños de grano/cristal de los minerales ferromagnéticos.

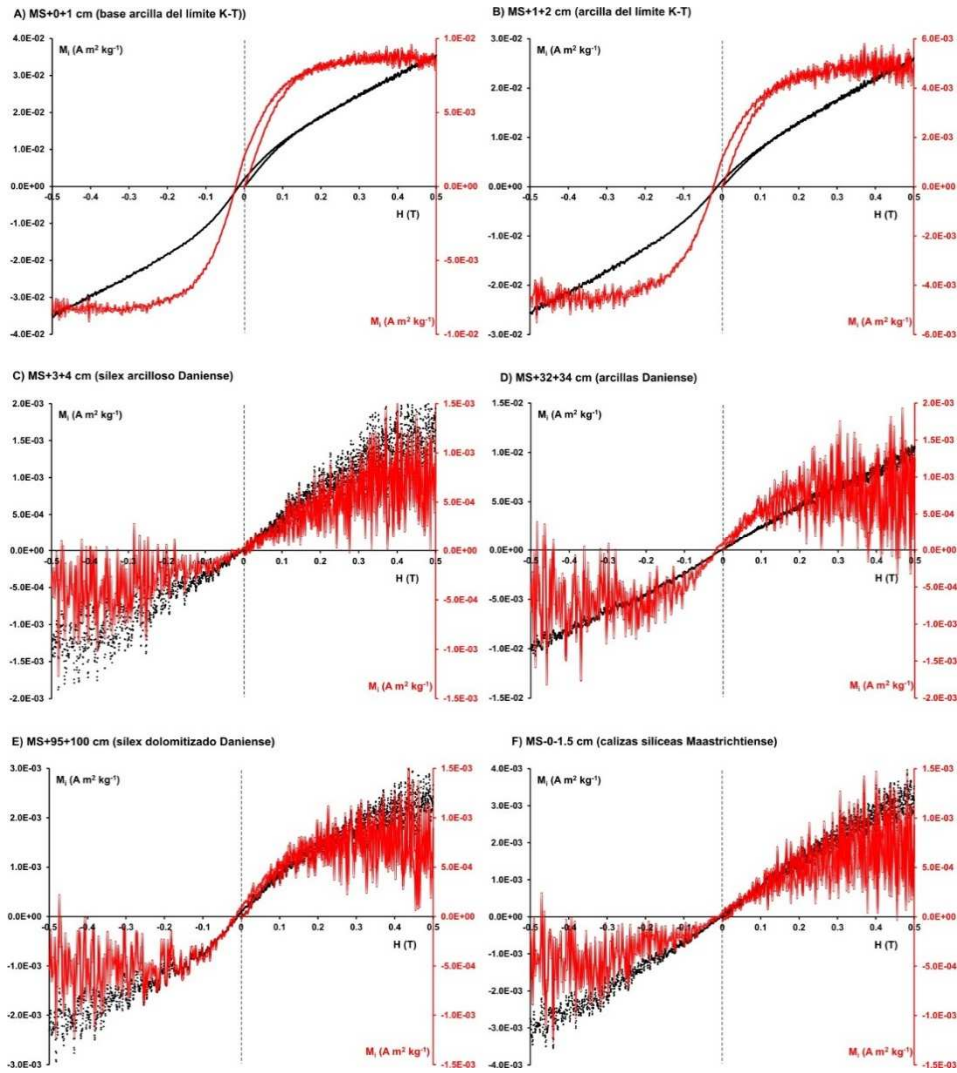


Figura 5.4.4.6. Ciclos de histéresis sin corregir (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojo) para varias muestras representativas de Mead Stream.

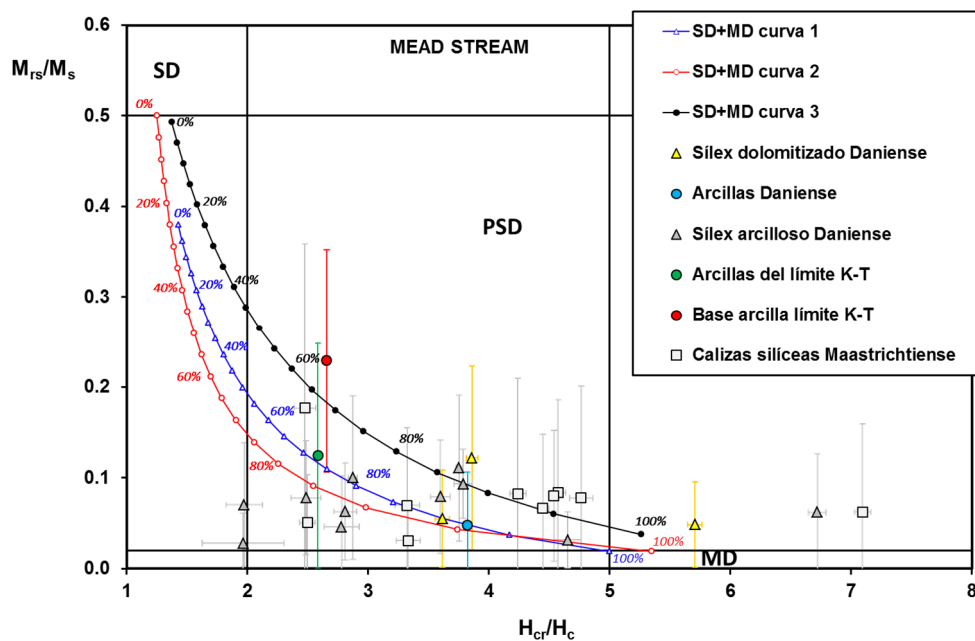


Figura 5.4.4.7. Diagrama de Day para las muestras de Mead Stream. Las curvas de mezcla SD+MD 1, 2 y 3 son las de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos para varias muestras representativas de Mead Stream. Los resultados pueden verse en la Figura 5.4.4.8. Para todas las muestras se utilizó un campo magnético externo de 70 mT y una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min. Para una segunda muestra de la base de la arcilla del límite K-T se obtuvo un segundo ciclo con un campo de 1 T. En la Figura 5.4.4.9 se han representado por separado, para facilitar su visualización, las curvas de calentamiento de los ciclos correspondientes a las muestras de la arcilla del límite K-T, tanto de su base (MS+0+1 cm) como de su mitad superior (MS+1+2 cm). El comportamiento de las muestras es parecido: en todas se observan aumentos en la imanación o jorobas a partir de 400-430° C, alcanzándose un máximo en 500-520° C y cayendo después rápidamente por debajo de 575-585° C. Estas jorobas indican claramente la presencia de pirita en todas las muestras analizadas, pirita que se transforma en magnetita al ser calentada en atmósfera normal (Apéndice A.2). Las curvas de enfriamiento muestran una fase principal con temperaturas de Curie algo inferiores a 600° C, indicando que lo que se ha formado es, efectivamente, magnetita.

Las curvas de enfriamiento de algunas muestras (MS-0-0.5 cm y MS+3+4 cm, Figura 5.4.4.8 F y B, respectivamente) presentan una caída menor en torno a 300° C. Esto mismo se observó también en una muestra de pirita pura (ver Apéndice A.2, apartado A.2.6), donde se interpretó como resultado de la formación de sulfuros de hierro ferromagnéticos de composición intermedia (tipo greigita, Fe_3S_4 , o pirrotina monoclinica, Fe_7S_8), que se oxidan a magnetita en un segundo ciclo de calentamiento. La muestra de la segunda capa de arcilla del Daniense (MS+32+34 cm, Figura 5.4.4.8 A) presenta la peculiaridad de que la curva de enfriamiento es mucho menos intensa, en relación al pico de la joroba de la curva de calentamiento, que en las demás muestras. Además, si se observa con detalle, sus curvas de calentamiento y de enfriamiento presentan una caída en 675° C, que indica la presencia de hematites. Lo que sucede en esta muestra es que la magnetita procedente de la oxidación de la pirita ya ha empezado a oxidarse, a su vez, para dar hematites. En el resto de muestras un solo ciclo de calentamiento no ha sido suficiente para iniciar esta segunda transformación. La transformación de la magnetita en hematites sólo empieza cuando toda la pirita se ha convertido en magnetita, dado que mientras persista algo de pirita en la muestra las condiciones en su interior no pueden volverse lo suficientemente oxidantes como para empezar a producir hematites. Por eso el tiempo requerido para que la magnetita se empiece a transformar en hematites depende de factores tales como la proporción de pirita en la muestra o el tamaño de los granos de pirita: cuanto mayores sean ambas, más tardará la pirita en transformarse completamente en magnetita. Diferencias en estos factores pueden explicar que en la segunda capa de arcillas de Mead Stream un solo ciclo sea suficiente para comenzar la producción de hematites pero que en el resto de muestras no.

Al examinar en detalle las curvas de calentamiento de las dos muestras de la arcilla del límite K-T (Figura 5.4.4.9) se aprecia que además de la joroba debida a la pirita hay otras características más sutiles pero importantes. En ambas muestras, bajo un campo aplicado de 70 mT, hay una caída más rápida de la imanación por debajo de 100° C, así como una especie de doble caída por debajo de 300 y de 400° C. Estas características sugieren la presencia de goethita en las muestras, así como, quizá, otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. Con un campo aplicado de 1 T, el comportamiento de la muestra de la mitad inferior de la arcilla (MS+0+1 cm) es distinto: las curvas de calentamiento y enfriamiento son casi idénticas, salvo por la joroba debida a la pirita que se observa durante el calentamiento; además, la caída de la imanación en ambas curvas es paulatina y cóncava hacia arriba, lo que indica que está controlada probablemente por la fracción paramagnética de la muestra (cuyos efectos, lógicamente, son mucho más importantes bajo un campo de 1 T que de 70 mT). Todo parece apuntar a que durante el calentamiento bajo 1 T gran parte de la magnetita producida a partir de la pirita se ha oxidado a hematites, pero que la

señal de esta hematites es baja comparada con la señal paramagnética y por eso no se aprecian caídas en 675-680° C.

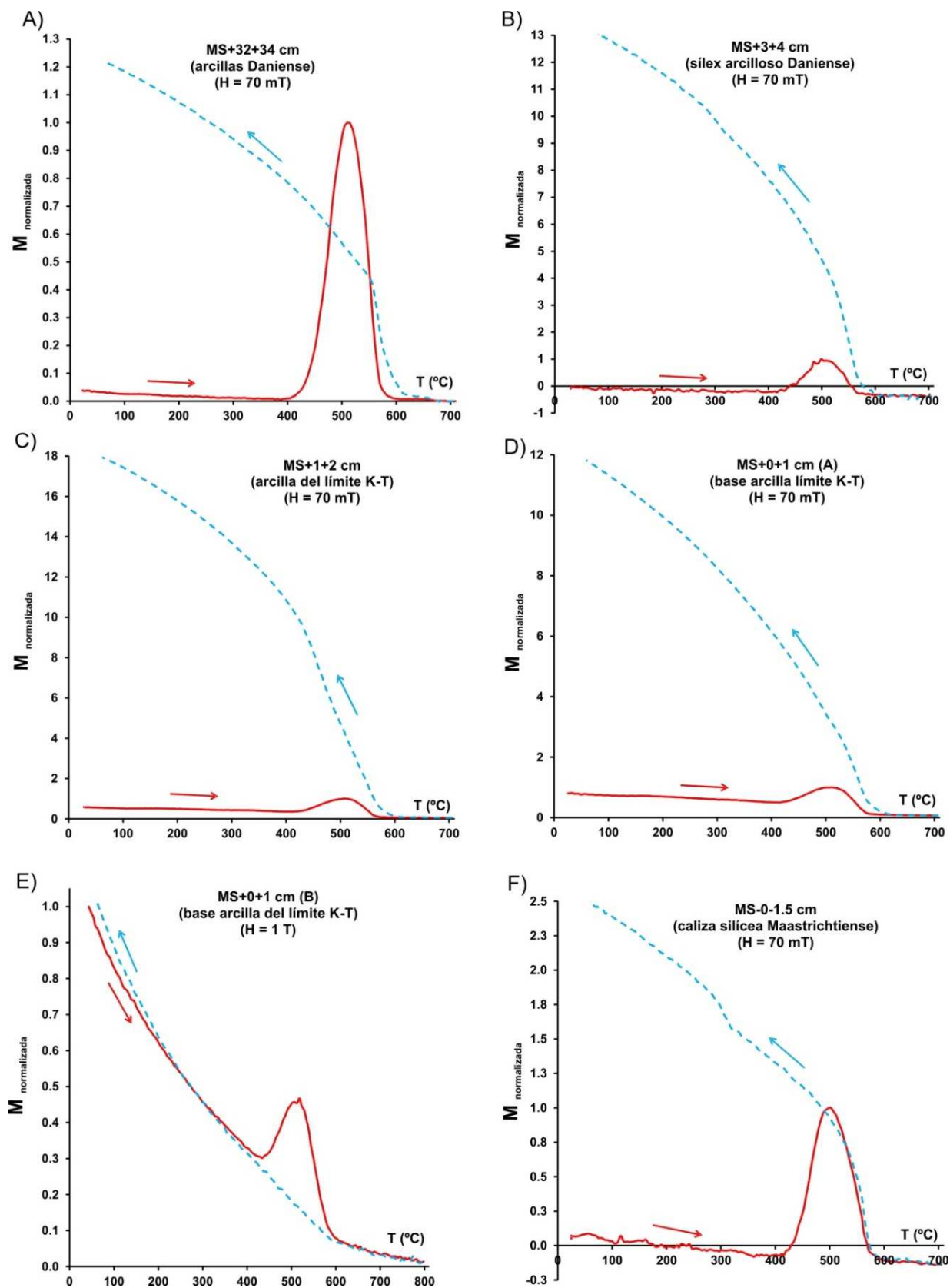


Figura 5.4.4.8. Ciclos termomagnéticos normalizados para varias muestras representativas de Mead Stream. La tasa de calentamiento-enfriamiento fue de 40 K/min en todos los casos.

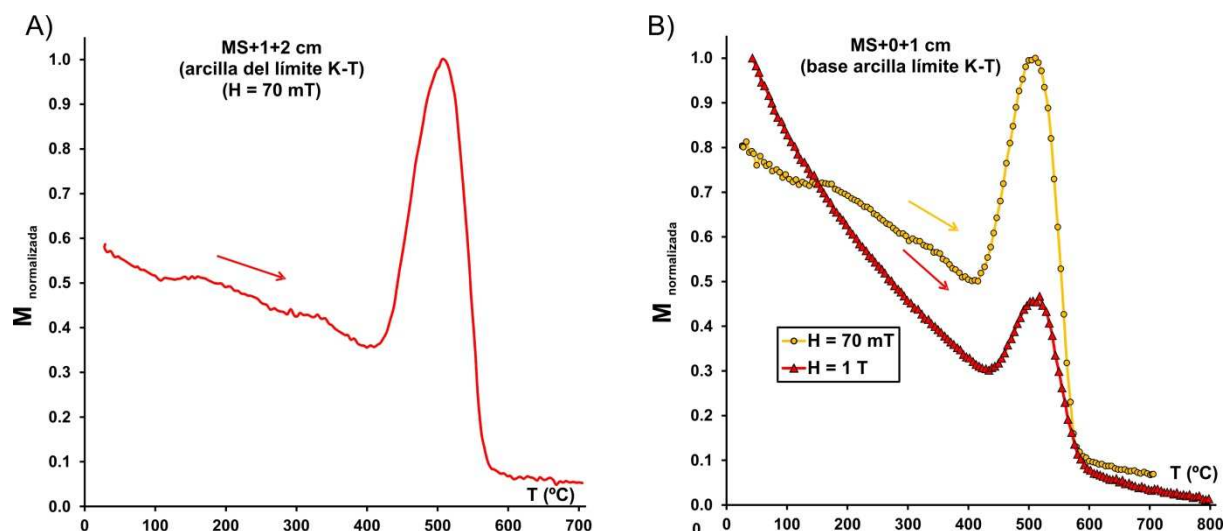


Figura 5.4.4.9. Curvas de calentamiento normalizadas de los ciclos de las muestras MS+1+2 y MS+0+1 cm (arcillas del límite K-T), representadas sin las correspondientes curvas de enfriamiento para poder apreciarlas mejor.

En la Figura 5.4.4.10 se han representado todas las curvas de calentamiento juntas, así como los rangos típicos de temperatura de diversas transiciones magnéticas (debidas a las temperaturas de Curie de diversos minerales) o mineralógicas. Esta figura intenta facilitar una buena visualización de todo lo dicho anteriormente.

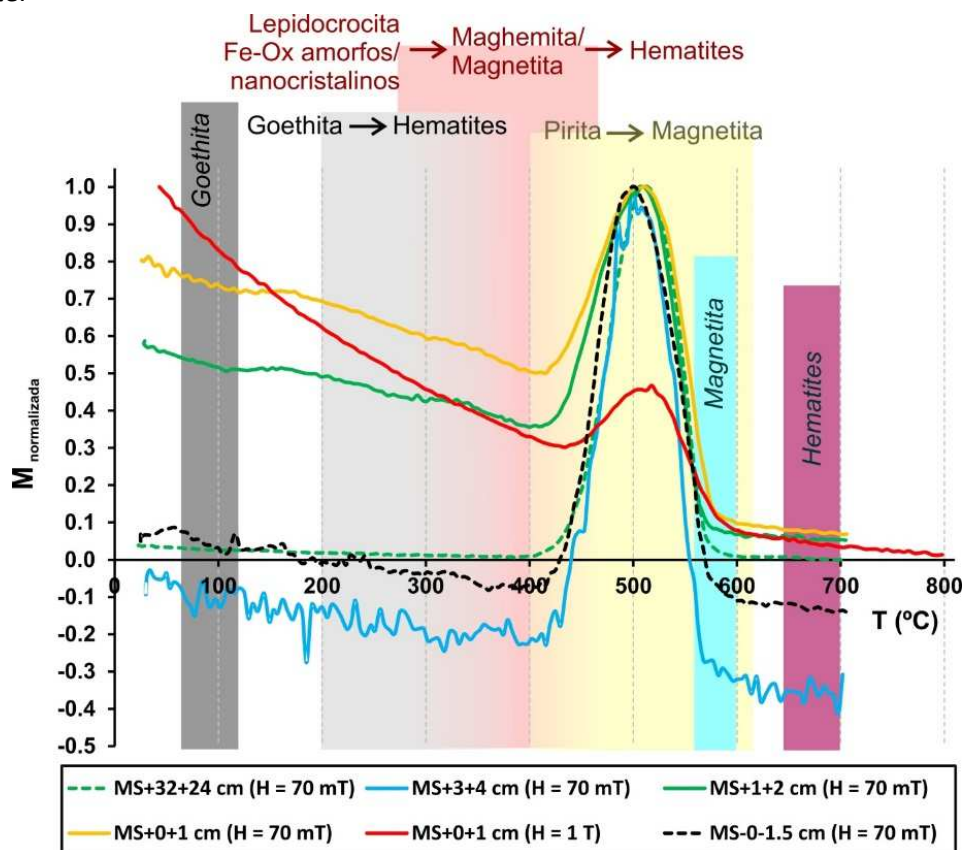


Figura 5.4.4.10. Curvas de calentamiento de todas las muestras de Mead Stream analizadas. Los rectángulos coloreados indican los rangos de temperaturas típicos de varias transiciones magnéticas (temperaturas de Curie de la goethita, magnetita y hematites, en gris oscuro, azul y burdeos, respectivamente) y mineralógicas (transformaciones de la goethita en hematites, la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita/magnetita y hematites, y la pirita en magnetita, en gris claro, rosa y amarillo, respectivamente).

Interpretación de los resultados y discusión

Los datos expuestos permiten concluir que la primera capa arcillosa del Daniense de Mead Stream es rica en pirita, en goethita y probablemente en otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. Esto es cierto para toda la capa de arcilla, pero la abundancia de las fases ferromagnéticas (goethita) es mayor en su mitad inferior que en su mitad superior, como indican los valores de la IRM_{500mT} . Aunque las curvas de adquisición de la IRM de esta capa muestran la contribución de una fase ferromagnética de baja coercitividad, ésta no presenta características claras que la diferencien del resto de muestras de la sección. Los ciclos termomagnéticos no permiten identificar esta fase de baja coercitividad debido a que su señal queda oscurecida por la de la magnetita neoformada a partir de la pirita. No hay ninguna evidencia clara en los datos que indique la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico en la parte basal de esta capa arcillosa. La muestra inmediatamente inferior a esta arcilla, que según Hollis et al. (2003c) contiene icnofósiles rellenos de material procedente de la auténtica arcilla del límite K-T y por tanto debería estar enriquecida en la fracción meteorítica, no presenta ninguna característica magnética especial. Contiene pirita igual que el resto de muestras y no hay nada que indique que se encuentre enriquecida en espinelas meteoríticas. La ausencia de una lámina de impacto clara en la sección hace poco probable que los oxi-hidróxidos de hierro, así como la goethita, detectados en la base de la primera capa de arcilla sean fases meteoríticas oxidadas como han propuesto algunos autores en otras secciones (Wdowiak et al., 2000; Bauluz et al., 2000; Verma et al., 2001; Bhandari et al., 2002). Es probable que se hayan formado por oxidación a partir de la pirita diagenética presente en los sedimentos. A esta misma conclusión se llegó para Branch Stream.

Los datos magnéticos no permiten por sí solos resolver la cuestión de si la primera capa de arcilla del Daniense es la auténtica arcilla del límite K-T o bien se trata de material posterior depositado tras un contacto erosivo que afectaría al propio límite K-T (Hollis et al., 2003c). No obstante, los datos sí indican que ésta primera capa de arcilla es algo distinta de la segunda capa de arcilla del Daniense que se encuentra en +32+34 cm, en contra de lo indicado por Hollis et al. (2003c). Ésta segunda capa arcillosa presenta valores elevados de susceptibilidad que son explicables por el aumento del contenido en terrígenos, pero no muestra aumentos en la IRM_{500mT} ni en la H_{cr} , como sí sucede en la primera capa arcillosa. Además, en su ciclo termomagnético hay evidencias de pirita, pero ningún indicio de la presencia de ninguna fase ferromagnética importante, ni de la goethita u otros oxi-hidróxidos de hierro que sí están presentes en la primera capa arcillosa. De esta comparativa se puede deducir que aunque en ambas capas de arcilla probablemente se produjo un ambiente reductor y anaeróbico en el sedimento, responsable de la formación de la pirita, sólo en la primera se habría producido un evento de oxidación posterior que ha transformado parte de ésta pirita en oxi-hidróxidos de hierro. En Branch Stream se observó esta misma diferencia entre la arcilla del límite K-T y la segunda capa de arcillas. Estas diferencias entre las capas de arcilla, así como los argumentos expuestos en el apartado 4.2.10 de descripción de la sección, hacen dudar de la propuesta de Hollis et al. (2003c) de que exista un contacto erosivo importante en el límite K-T de Mead Stream. Parece más probable que la primera capa de arcilla represente realmente la arcilla del límite K-T, depositada debido a la caída en la producción de carbonatos justo después del impacto del límite K-T, pero que en Mead Stream no se haya depositado o preservado una lámina de impacto importante.

Además de en las capas de arcilla, se ha detectado pirita en el resto de muestras para las que se han medido ciclos termomagnéticos. Puesto que todas las muestras analizadas son de las capas de arcilla o bien de las capas adyacentes a la arcilla del límite K-T, no hay datos suficientes para saber si el resto de litologías de la sección presentan pirita en similar abundancia. Al igual que en Branch Stream, donde los

picos asociados a las sucesivas capas de arcilla presentaban intensidades decrecientes, también en Mead se observa esto con las dos únicas capas de arcilla. Los ciclos termomagnéticos indican que en Mead hay una mayor abundancia de pirita en la segunda capa de arcilla que en la primera (ver los valores de la imanación M_{pirita} del pico de la joroba debida a la transformación pirita \rightarrow magnetita, Tabla 5.4.4.1). Esto difiere de lo que se observa en Branch Stream, donde la mayor abundancia de pirita se observa en la arcilla del límite K-T. En cualquier caso, parece que en Mead el Daniense basal también fue un periodo inestable durante el que se produjeron eventos anóxicos esporádicos en el sedimento; el primero de ellos estaría asociado al propio límite K-T y el segundo, más intenso en este caso, a la capa arcillosa del Daniense en +32+34 cm.

Tabla 5.4.4.1. Imanación máxima medida en la joroba debida a la pirita en las curvas termomagnéticas, Mead Stream.

Muestra	Litología	M_{pirita} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
MS+32+34 cm	Arcillas Daniense	0.0223
MS+3+4 cm	Sílex arcilloso Daniense	0.0008
MS+1+2 cm	Techo arcilla límite K-T	0.0072
MS+0+1 cm	Base arcilla límite K-T	0.0057
MS-0-1.5 cm	Calizas silíceas Maastrichtiense	0.0022

Los primeros 42 cm del Daniense de Mead Stream vienen marcados por un cambio litológico, con materiales más ricos en arcilla que los del Maastrichtiense terminal y que los del resto del Daniense. Estos 42 cm equivalen a entre 400-500 ka, dependiendo de si el límite K-T viene marcado por un hiato o no. Después de este periodo, las litologías se vuelven mucho más ricas en sílice, indicando una etapa de producción de biosílice aumentada debida a un enfriamiento climático o a una intensificación del sistema de *upwelling* (Hollis et al., 1995, 2003c). Estos cambios litológicos parecen reflejarse en los parámetros magnéticos: la susceptibilidad, si no tenemos en cuenta los picos del Maastrichtiense asociados a bajas coercitividades, parece que tiene valores de fondo mayores durante el Daniense basal que durante el Maastrichtiense, y además en los primeros 40 cm del Daniense se observan fluctuaciones mayores.

En el Maastrichtiense terminal los aumentos de IRM parecen asociados a aumentos en el contenido en fases ferromagnéticas de baja coercitividad, mientras que en el Daniense basal los aumentos de IRM se asocian a incrementos del contenido en fases de alta coercitividad. Esto se podría explicar si el aporte de terrígenos estuviese dominado por fases de alta coercitividad y si las fases de baja coercitividad tuvieran un origen biogénico/autigénico. En el Maastrichtiense terminal, con condiciones medioambientales relativamente estables y un aporte de terrígenos estable, los picos de IRM estarían ligados a horizontes donde las condiciones habrían favorecido la generación de esta magnetita biogénica/autigénica, por ejemplo eventos de mayor aporte de materia orgánica al fondo del mar, originando condiciones subóxicas que favorecen la proliferación de magnetobacterias (Evans y Heller, 2003). En el Daniense basal, con unas condiciones inestables generadas por el impacto del límite K-T y por los efectos de las extinciones masivas, se habrían producido incrementos esporádicos en el aporte de fases de alta coercitividad de origen continental, responsables de las fluctuaciones que se observan en la H_{cr} . Como también se observó en Flaxbourne River, en el Daniense basal de Mead Stream se aprecian varios ciclos de incremento paulatino de la H_{cr} , separados por caídas más o menos bruscas. En Mead, estos mínimos de H_{cr} se sitúan en 14, 33 y 64 cm, lo que equivale a aproximadamente 140, 330 y 430 ka. De modo interesante, esto coincide con el final del primero, el tercero y el cuarto de los periodos de elevada producción de biosílice propuestos por Hollis et al. (2003a) en Woodside Creek y Flaxbourne River. Como se hizo para Flaxbourne River, cabe especular si existe una relación causal entre los aumentos en la importancia de fases de alta coercitividad (probablemente debidas al aporte continental) y los aumentos en la productividad del plancton silíceo del sistema de *upwelling* de la paleobahía de Marlborough después del límite K-T.

5.4.5. Mid-Waipara River

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

Las Figuras 5.4.5.1 y 5.4.5.2 muestran la variación estratigráfica de la susceptibilidad, la IRM_{500mT} , la coercitividad de la remanencia y el S_{100mT} para las muestras de campo de Mid-Waipara River. Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.12 del Apéndice A.1. Puede observarse que la capa ferruginosa del límite K-T se asocia a un incremento muy moderado de la susceptibilidad, mientras que los valores de la IRM_{500mT} son relativamente bajos y similares a los de otras muestras de la sección, salvo la muestra situada en el centro de la capa ferruginosa, que presenta una IRM algo mayor que las demás. Esta capa ferruginosa presenta valores relativamente elevados de H_{cr} , aunque comparables a los de otras muestras de la sección, especialmente las situadas en los últimos 20 cm del Maastrichtiense, que son las más contaminadas por óxidos de hierro lixiviados desde la capa ferruginosa. Esto indica que la capa ferruginosa está ligeramente enriquecida en minerales ferromagnéticos de alta coercitividad. Si se examinan los valores de la muestra de la capa ferruginosa extraída a ~40 cm de profundidad (símbolos naranjas en la Figura 5.4.5.2) se aprecia que la susceptibilidad y la IRM_{500mT} son menores que las de las muestras superficiales. Este hecho parece apuntar que los incrementos en susceptibilidad e IRM registrados en la capa ferruginosa se deben a la presencia de productos de la meteorización superficial de los materiales de la sección. Los datos parecen indicar un decrecimiento progresivo de la H_{cr} hacia el techo de la sección, tendencia a la que se superponen las variaciones registradas en torno al límite K-T.

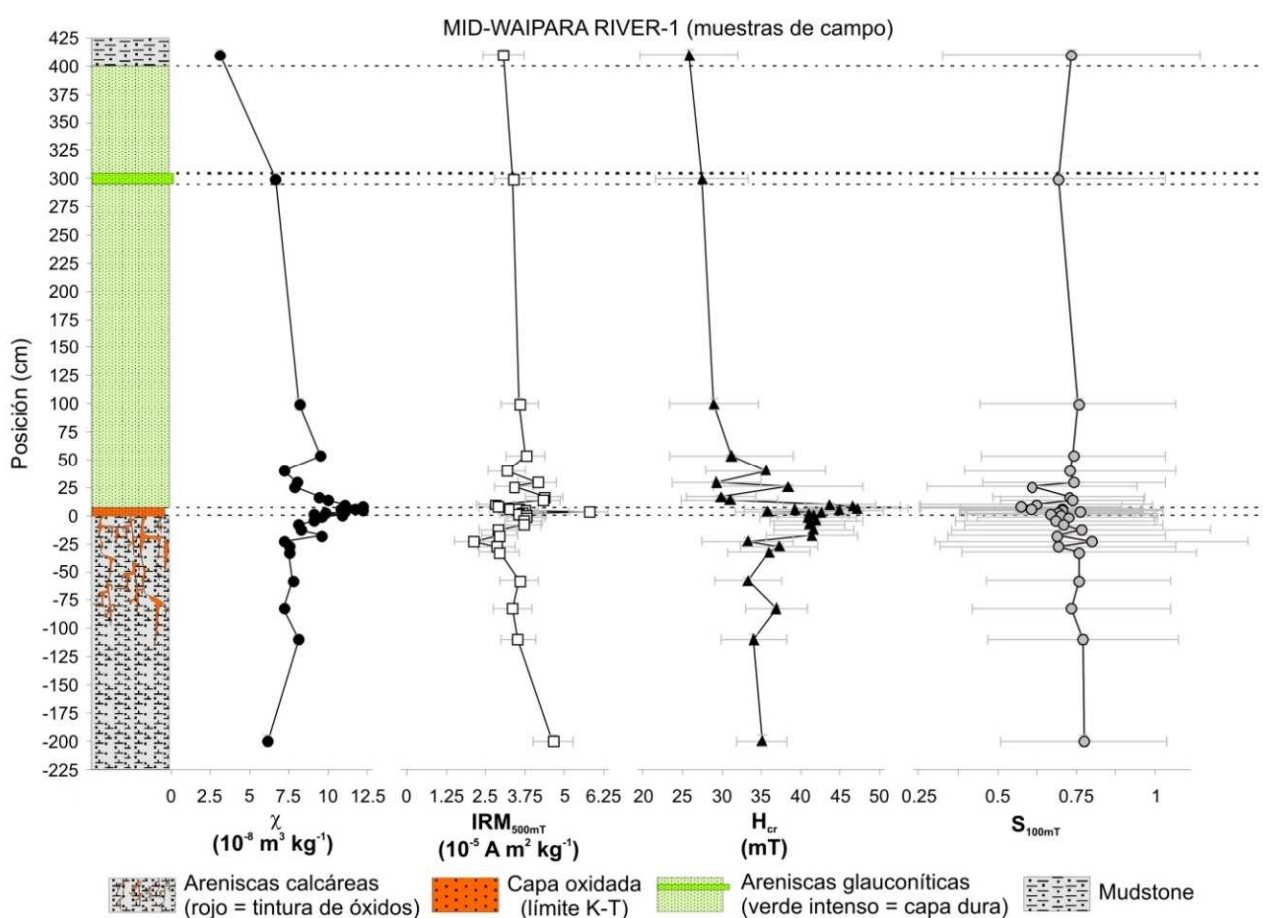


Figura 5.4.5.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Mid-Waipara River, para las muestras recogidas en el campo (WRC).

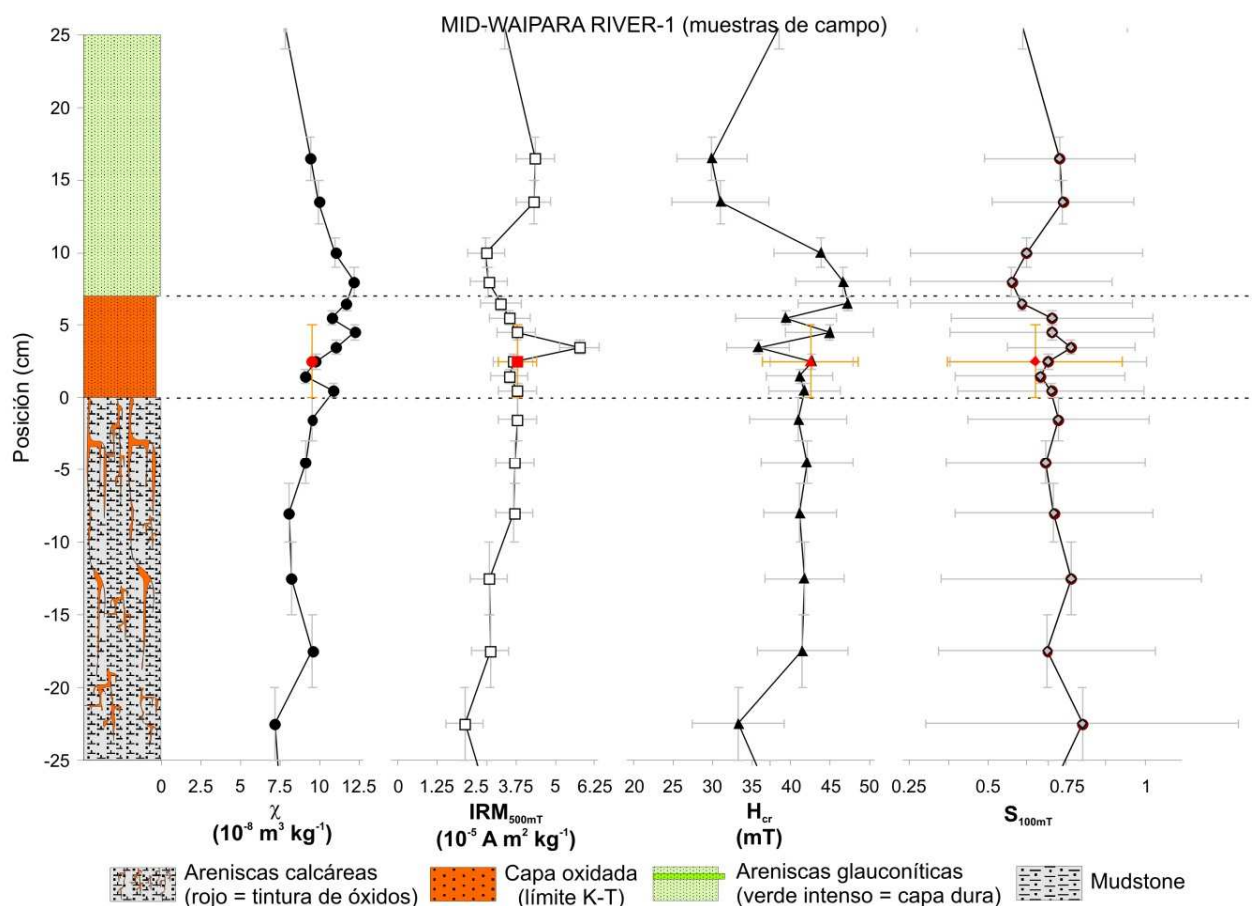


Figura 5.4.5.2. Ampliación de la Figura 5.x en torno a la capa oxidada donde se sitúa el límite K-T. Los datos en rojo corresponden a una muestra más profunda y por tanto menos meteorizada de la capa oxidada (ver texto).

En la Figura 5.4.5.3 se recogen los parámetros magnéticos del segundo conjunto de muestras de Mid-Waipara River, procedentes de un testigo extraído en profundidad y lejos de la zona superficial del corte. Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.13 del Apéndice A.1. Para estas muestras observamos que las variaciones tanto de susceptibilidad, como de IRM_{500mT} y de H_{cr} son pequeñas y que la capa ferruginosa del límite K-T no se distingue en nada del resto de muestras del testigo. Según estos resultados, la capa ferruginosa no se encuentra aparentemente enriquecida en minerales ferromagnéticos, y los incrementos observados en las muestras de campo se deberían por tanto a la presencia de fases generadas durante la meteorización superficial de los materiales de la capa ferruginosa. Presumiblemente, en profundidad dicha capa se encuentra originalmente enriquecida en hierro, aunque éste no se halla formando parte de minerales ferromagnéticos. Cuando la capa se expone a la meteorización superficial (aguas de escorrentía, atmósfera, etc.), a partir de los minerales ricos en Fe no ferromagnéticos se forman óxidos u oxi-hidróxidos de hierro de color rojizo, algo más ferromagnéticos (aunque no mucho, lo que indica que principalmente se trata de fases amorfas o nanocristalinas), que confieren a la capa del límite K-T su color rojizo característico y que al ser lixiviados tiñen del mismo color los sedimentos del Maastrichtiense terminal.

Para el testigo también se observa la tendencia general decreciente de la H_{cr} , igual que se apreció para las muestras de campo.

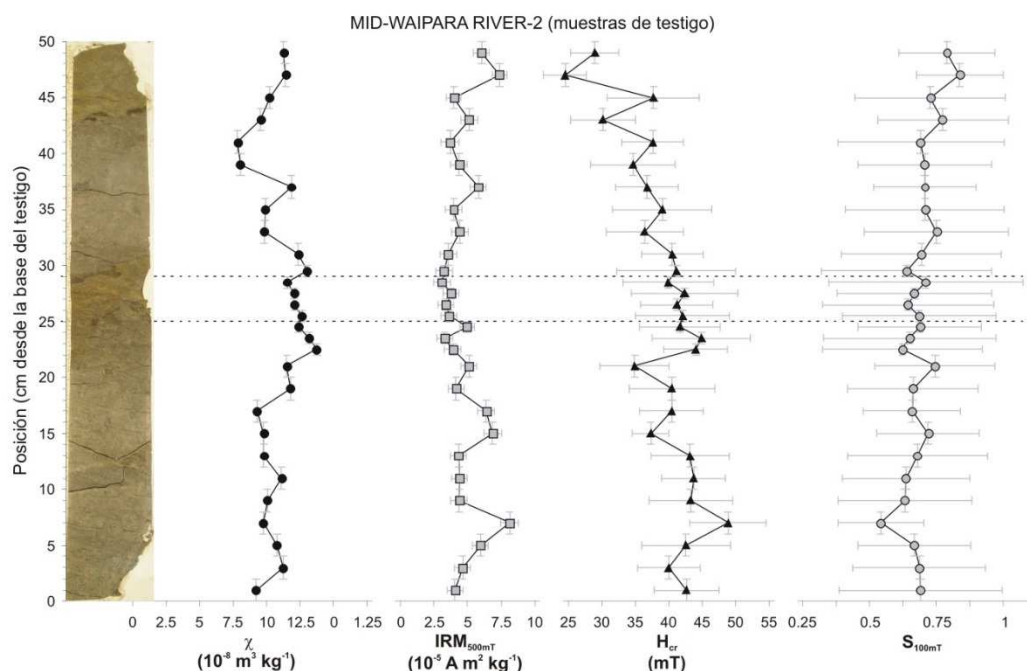


Figura 5.4.5.3. Parámetros magnéticos en Mid-Waipara River correspondientes a las muestras tomadas de testigo (WRS). Con líneas horizontales discontinuas se indica la posición de la capa ferruginosa del límite K-T.

Curvas de adquisición de la IRM

En las Figuras 5.4.5.4 y 5.4.5.5 se representan las curvas de adquisición de la IRM para todas las muestras de Mid-Waipara River, tanto de campo (Figura 5.4.5.4) como del testigo (Figura 5.4.5.5). Las muestras de campo están clasificadas según la litología (ver código de colores). Para las muestras de testigo, se han dividido las curvas en tres paneles y en todos ellos se ha representado la curva de la muestra WRS15 (situada a 25.5 cm por encima de la base del testigo y correspondiendo al principio de la capa ferruginosa del límite K-T), para facilitar la comparación entre muestras.

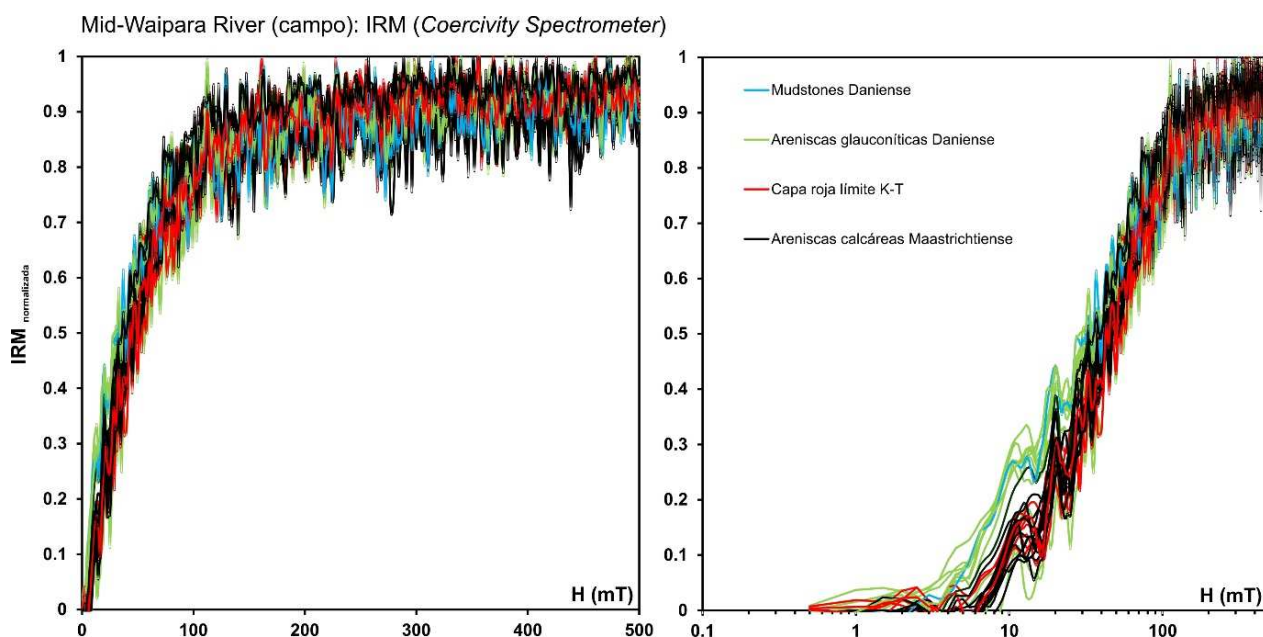


Figura 5.4.5.4. Curvas de adquisición de la IRM de las muestras de campo de Mid-Waipara River (WRC), separadas por litologías. Las curvas son las de desimanación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, escala de campo aplicado logarítmica.

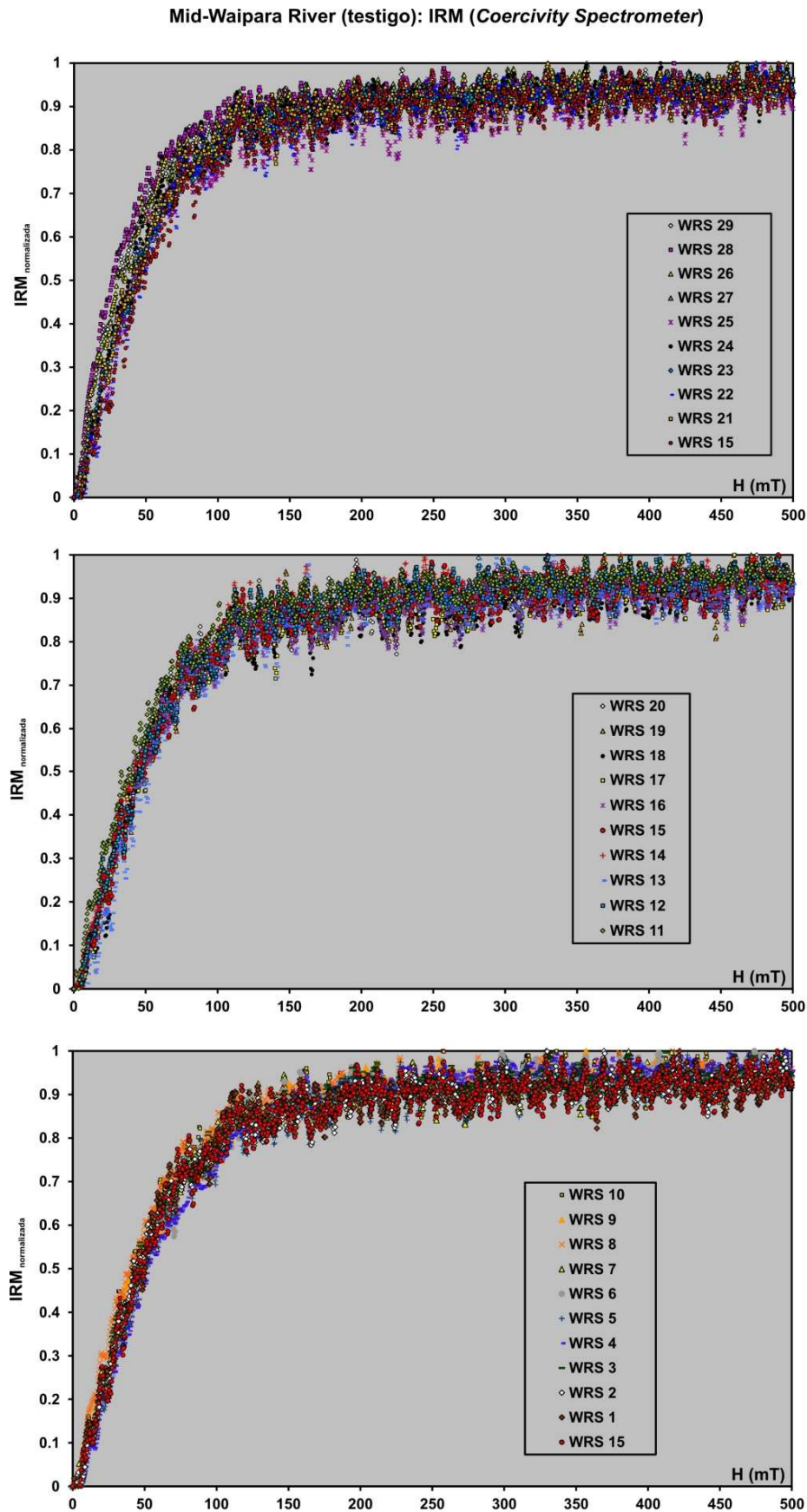


Figura 5.4.5.5. Curvas de adquisición de la IRM de las muestras del testigo de Mid-Waipara River (WRS), separadas en tres paneles distintos. Las curvas son las de desimantación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. En los tres paneles se incluye la curva de la muestra WRS15, para facilitar la comparación entre muestras. La capa ferruginosa del límite K-T comprende, aproximadamente, las muestras WRS15 a WRS18.

Todas las muestras tienen un comportamiento muy parecido, ya sean de campo o del testigo. En todas se aprecian dos contribuciones, una de baja coercitividad que parece saturar en torno a 150 mT y otra de alta coercitividad que hace que las curvas de IRM presenten un incremento aproximadamente lineal a partir de 150 mT, sin llegar a saturar completamente ni en el campo máximo alcanzado (500 mT). Las pequeñas diferencias entre muestras se explican por la proporción relativa entre ambas contribuciones. En el caso de las muestras de campo la única tendencia litológica que parece apreciarse es que las muestras por encima del límite K-T, correspondientes a las areniscas glauconíticas y a las mudstones del Daniense basal, tienen un espectro de coercitividades desplazado hacia campos ligeramente más bajos que los del resto de muestras. Esto se aprecia con mayor claridad con una escala logarítmica para el campo aplicado. Para las muestras de testigo se observa lo mismo: los espectros de coercitividades de las muestras Danienses están, en general, desplazados ligeramente hacia campos más bajos. Esto se aprecia más claramente en el panel superior de la Figura 5.4.5.5, donde se ve que las curvas caen por encima y a la izquierda de la curva de la muestra WRS15. Esta información sobre los espectros de coercitividad de la remanencia de las muestras es coherente con la tendencia apreciada de descenso de la H_{cr} hacia el techo de la sección e indica que la contribución de baja coercitividad va ganando peso relativo frente a la de alta coercitividad en el Daniense basal.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis, tanto de las muestras de campo como del testigo (ver ejemplos representativos en las Figuras 5.4.5.6 y 5.4.5.8) son ruidosos, debido al bajo contenido en minerales ferromagnéticos, y están dominados por la fracción paramagnética. Una vez corregidos de esta fracción, para lo que se ha realizado un ajuste lineal entre 250 y 500 mT, se han calculado los parámetros de histéresis H_c y M_s , con sus errores estimados correspondientes. De estos dos parámetros, M_s es muy sensible a la corrección por fracción paramagnética y varía significativamente al variar el rango en el que se realiza el ajuste lineal, por lo que su estimación acarrea una incertidumbre importante. H_c , por el contrario, es menos sensible, variando poco al variar el ajuste lineal.

En las Figuras 5.4.5.7 y 5.4.5.9 se han representado los diagramas de Day de las muestras de campo y de testigo (respectivamente) de Mid-Waipara River. Las muestras de campo caen todas en la región PSD, aunque desplazadas hacia la parte baja. Este desplazamiento podría deberse a la presencia de material superparamagnético (Thompson y Odfield, 1986), aunque en este caso los valores de δM de todas las muestras son indistinguibles de cero. Otra causa posible es que la corrección por fracción paramagnética no sea del todo buena y se haya restado un ajuste lineal con una pendiente demasiado elevada (con lo que el valor de M_s sería demasiado bajo).

En el caso de muestras débiles y ruidosas, el ruido de las curvas de histéresis se hace muy importante a campos altos, por lo que una corrección ajustando linealmente sólo a campos altos rara vez es satisfactoria. Por eso se ha optado por realizar los ajustes lineales sistemáticamente entre 250 y 500 mT, lo que puede introducir un error sistemático en los valores de M_s . En cualquier caso, si se tienen en cuenta las barras de error, las muestras se distribuyen a lo largo de la región PSD sobre las curvas de mezcla inferiores. No parece haber ninguna tendencia litológica evidente, salvo quizá que las muestras de la capa ferruginosa cubren un rango más amplio hacia valores altos de H_{cr}/H_c . Esto es, probablemente, consecuencia de la presencia de más material ferromagnético de alta coercitividad en estas muestras (por ejemplo goethita, que desplaza la posición de las muestras hacia la derecha).

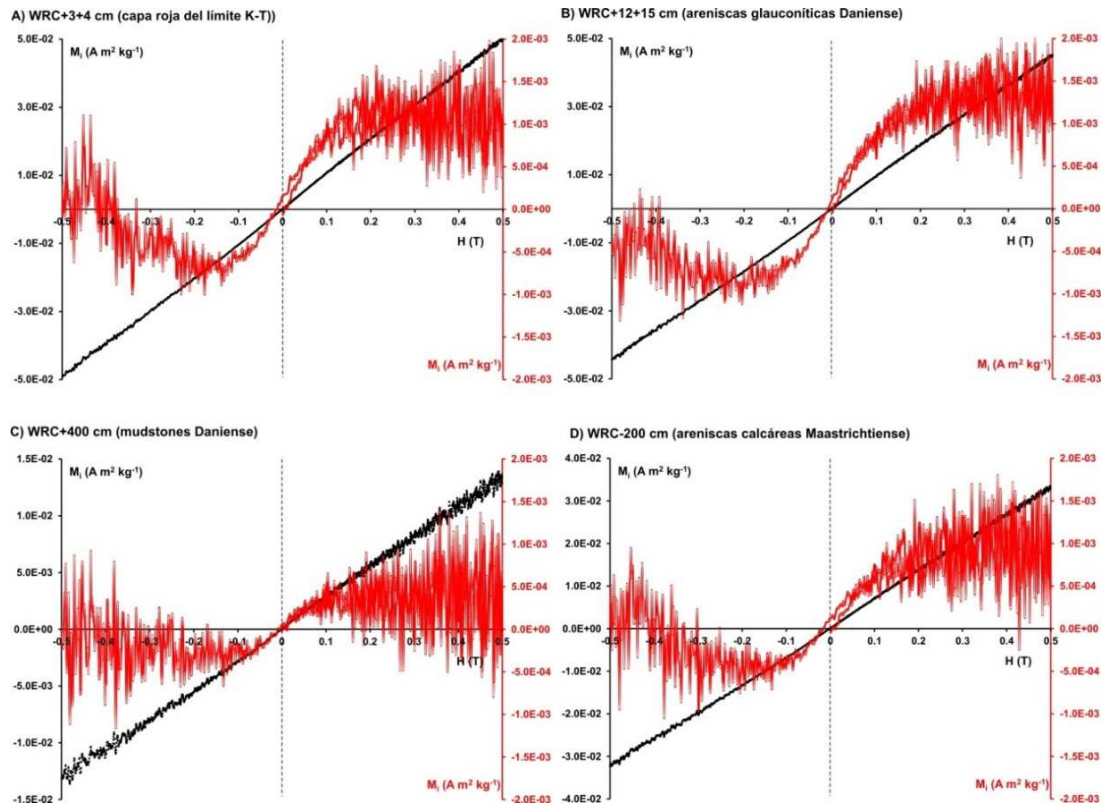


Figura 5.4.5.6. Ciclos de histéresis para varias muestras representativas de Mid-Waipara River (muestras de campo, WRC). En negro, los ciclos en bruto. En rojo, los ciclos corregidos por fracción paramagnética (ajuste lineal entre 250 y 500 mT).

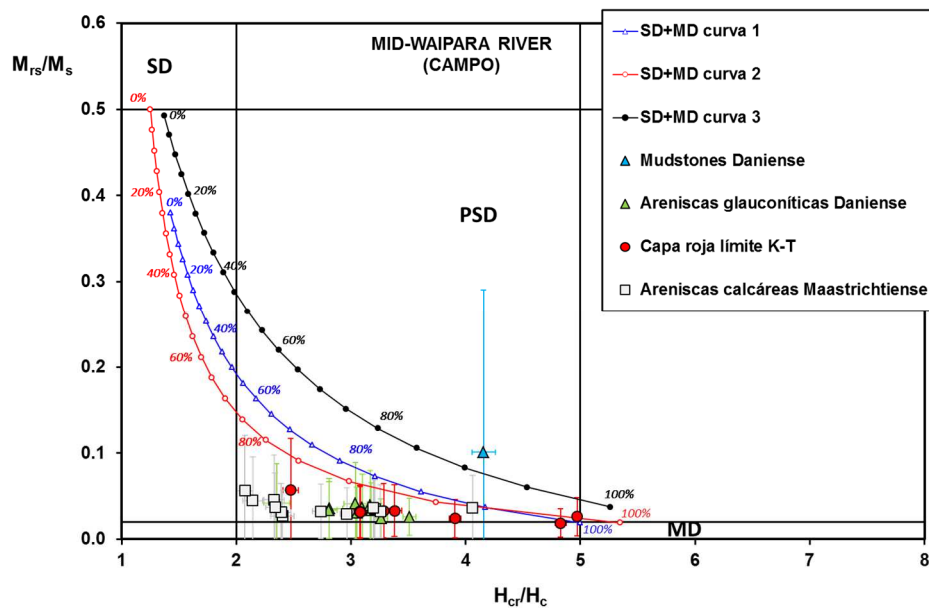


Figura 5.4.5.7. Diagrama de Day para las muestras de campo de Mid-Waipara River (WRC). Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son los de Dunlop (2002).

Para las muestras procedentes del testigo, libres de los efectos más severos de la meteorización superficial de la sección, se aprecia que aparecen más agrupadas en la zona baja de la región PSD, sobre las curvas de mezcla inferiores y en la mitad de la derecha. En este caso se intuye una cierta tendencia litológica: las muestras de areniscas glauconíticas del Daniense se agrupan más, con valores de H_{cr}/H_c aproximadamente entre 3 y 4, mientras que las areniscas calcáreas del Maastrichtiense aparecen más dispersas y alcanzan valores de H_{cr}/H_c mayores (hasta por encima de 5). Las muestras de la capa ferruginosa cubren un amplio rango de valores, aunque se concentran preferentemente en valores altos de H_{cr}/H_c .

(cerca de 5). Esto es, sin duda, un reflejo de la tendencia ya observada en los valores de H_{cr} , que decrecen hacia el techo de la sección, lo que implica una menor contribución de alta coercitividad y por tanto un desplazamiento hacia la izquierda del diagrama de Day.

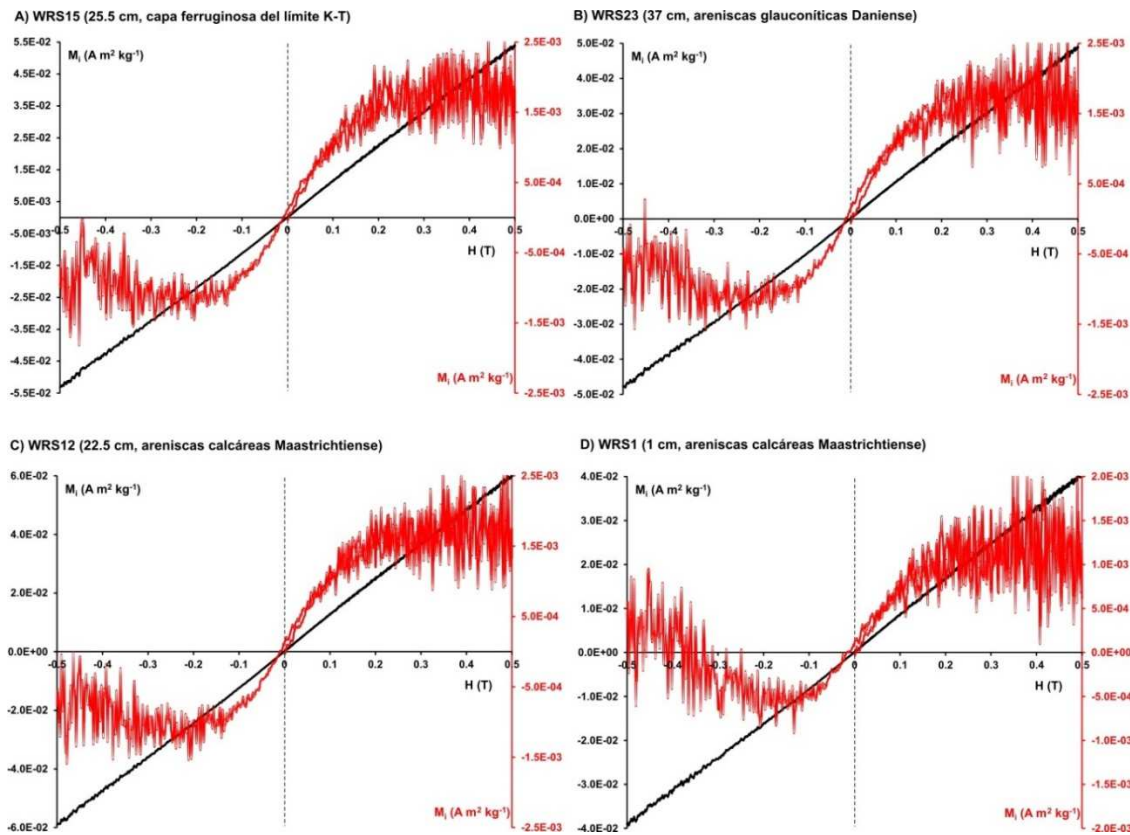


Figura 5.4.5.8. Ciclos de histéresis para varias muestras representativas de Mid-Waipara River (muestras de testigo, WRS). En negro, los ciclos en bruto. En rojo, los ciclos corregidos por fracción paramagnética (ajuste lineal entre 250 y 500 mT).

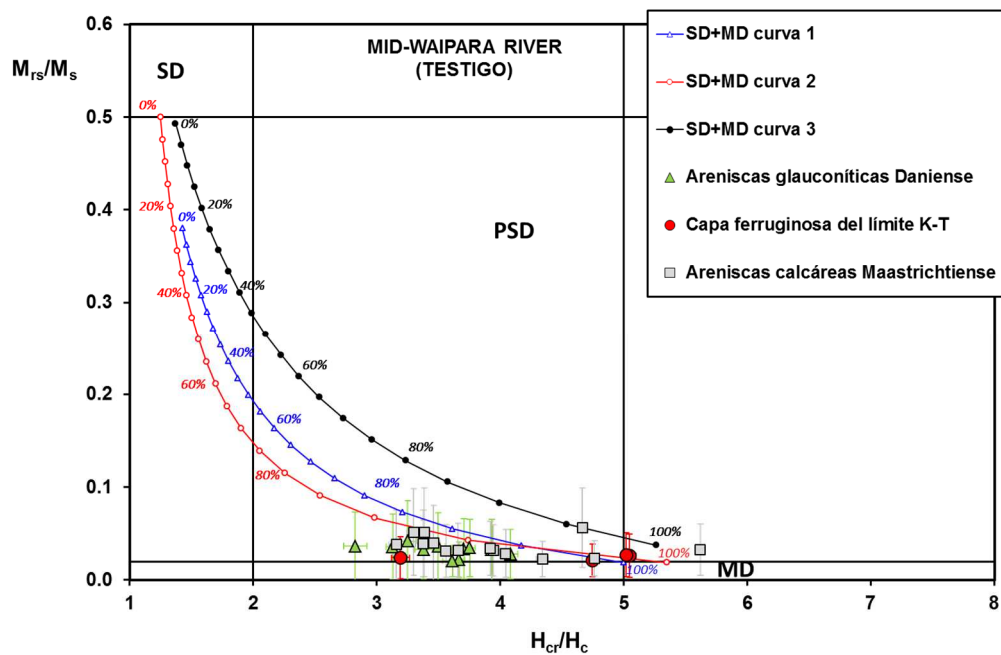


Figura 5.4.5.9. Diagrama de Day para las muestras de testigo de Mid-Waipara River (WRS). Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son los de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos de dos muestras de Mid-Waipara River, correspondientes a la capa ferruginosa del límite K-T tanto de campo (WRC+3+4 cm, es la muestra con un mayor valor de la IRM_{500mT}) como del testigo (WRS15, situada en la parte baja de la capa ferruginosa 25.5 cm por encima de la base del testigo). Para cada una de estas dos muestras se midieron dos ciclos termomagnéticos consecutivos con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y un campo magnético externo de 1 T. Los resultados aparecen en la Figura 5.4.5.10.

El comportamiento de ambas muestras tiene características comunes, aunque también algunas diferencias. Las curvas de calentamiento de ambas muestras presentan aumentos en la imanación o jorobas a partir de 400-450° C, que alcanzan un máximo entre 480 y 520° C, decayendo rápidamente la imanación a partir de ahí hasta los 580-585° C. Estas jorobas se diferencian en su magnitud: la joroba de la muestra de campo (WRC+3+4 cm) es mucho más leve que la de la muestra del testigo (WRS15). Se trata de jorobas típicas de la transformación de la pirita en magnetita al ser calentada en atmósfera normal. La diferencia de intensidad de las jorobas entre las muestras indica que la pirita es abundante en la muestra del testigo, pero que en la muestra de campo, aunque presente, debe hallarse en mucha menor proporción. Las curvas de calentamiento se diferencian, además, en que la de la muestra de campo presenta una caída más fuerte de la imanación por debajo de 120° C, y una caída menor alrededor de 250° C. Esto indica la presencia de goethita en esta muestra. Estas características están completamente ausentes de la curva de calentamiento de la muestra del testigo, lo que indica que en esta muestra no hay goethita en cantidades apreciables. Estas diferencias son totalmente coherentes con lo que sabemos de las muestras: parece que la capa ferruginosa del límite K-T es originalmente rica en pirita, pero que esta pirita se oxida para dar goethita y quizá otros oxi-hidróxidos de hierro (en gran parte amorfos o nanocristalinos) cuando los materiales son expuestos a la meteorización en la superficie de la sección.

Los segundos ciclos termomagnéticos son reversibles, son iguales que las primeras curvas de enfriamiento y son muy similares para ambas muestras. Esto indica que las nuevas fases generadas durante el primer calentamiento son estables frente a calentamientos sucesivos. Estos segundos ciclos, así como las primeras curvas de enfriamiento, son muy interesantes y distintos de lo que es habitual cuando se tiene pirita. A temperaturas altas son menos intensos que las primeras curvas de calentamiento. Esto indica que la magnetita generada a partir de la pirita se ha oxidado a su vez para dar hematites durante el primer calentamiento. El segundo ciclo de la muestra WRS15 sí presenta una caída en 675-680° C, aunque leve, lo que indica que, efectivamente, se ha generado hematites en la muestra. La muestra del testigo parece mantener otra pequeña caída alrededor de 600° C, probablemente debida a la magnetita que ha sobrevivido al calentamiento. Esta caída está ausente en la muestra de campo, lo que indica que en ella no ha sobrevivido nada de magnetita. De nuevo, esta diferencia es coherente con el resto de datos: al haber menor cantidad de pirita en la muestra de campo, ésta se transforma antes y completamente en magnetita durante el primer calentamiento, con lo que la magnetita puede progresar su oxidación hasta dar hematites; en la muestra del testigo, al haber más pirita, se conservan microambientes reductores durante más tiempo y parte de la magnetita puede sobrevivir al calentamiento. Pero las caídas más fuertes en la imanación de las curvas de enfriamiento y en los segundos ciclos se producen, para ambas muestras, alrededor de los 200-215 y los 400° C. Las fases responsables de estas caídas son muy estables frente a sucesivos calentamientos, lo que parece apuntar a que se trate de distintas poblaciones de hematites (que es el óxido de hierro más estable en atmósfera oxidante). Es muy interesante observar que en diversas muestras ricas en hematites aparecen caídas en el rango 200-220° C muy similares a las observadas aquí (ver Apéndice A.2, apartado A.2.2). También, esta fase es muy similar a la hematites de grano muy fino que

se produce al calentar muestras de nontronita y que se encuentra en un amplio rango de material arqueológico procedente de litologías arcillosas calentadas (ver por ejemplo Moskowitz y Hargraves, 1984, McIntosh et al., 2007, Apéndice A.2, apartado A.2.12). De todo lo anterior se puede concluir que en las muestras de Mid-Waipara River, la pirita se ha oxidado a magnetita y ésta casi completamente a hematites durante el primer calentamiento, y que la hematites generada aparece en forma de distintas poblaciones, algunas con tamaños de grano muy finos.

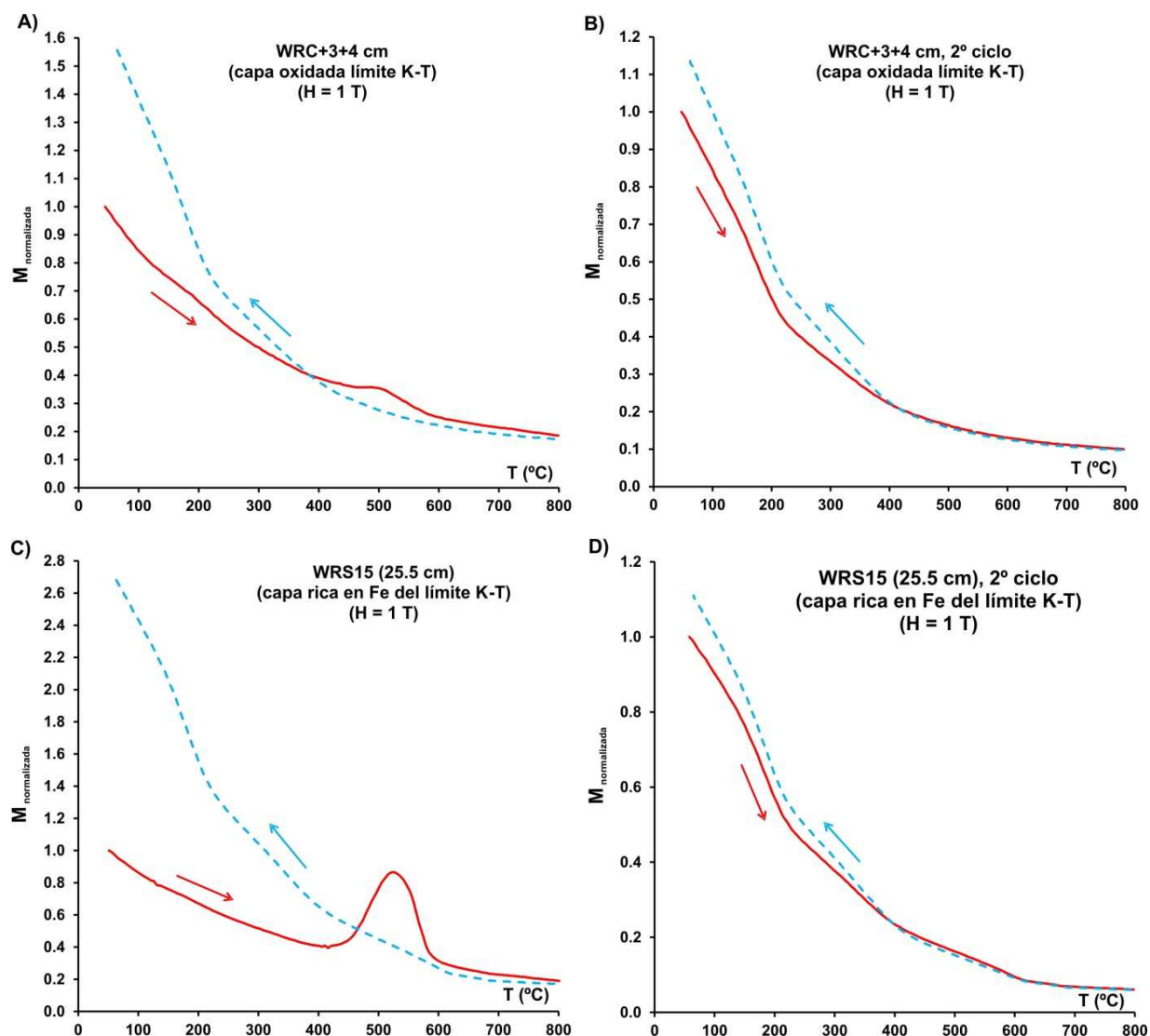


Figura 5.4.5.10. Ciclos termomagnéticos para muestras de Mid-Waipara River. A) Primer ciclo para la muestra WRC+3+4 cm. B) Segundo ciclo para WRC+3+4 cm. C) Primer ciclo para la muestra WRS15. D) Segundo ciclo para WRS15. Todos los ciclos se midieron con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min.

En la Figura 5.4.5.11 se han representado todas las curvas de calentamiento, junto con los rangos de temperaturas típicos en que se producen distintas transiciones magnéticas (debidas a la temperatura de Curie de distintos minerales) como mineralógicas. En esta figura se puede apreciar, de forma resumida, lo dicho anteriormente.

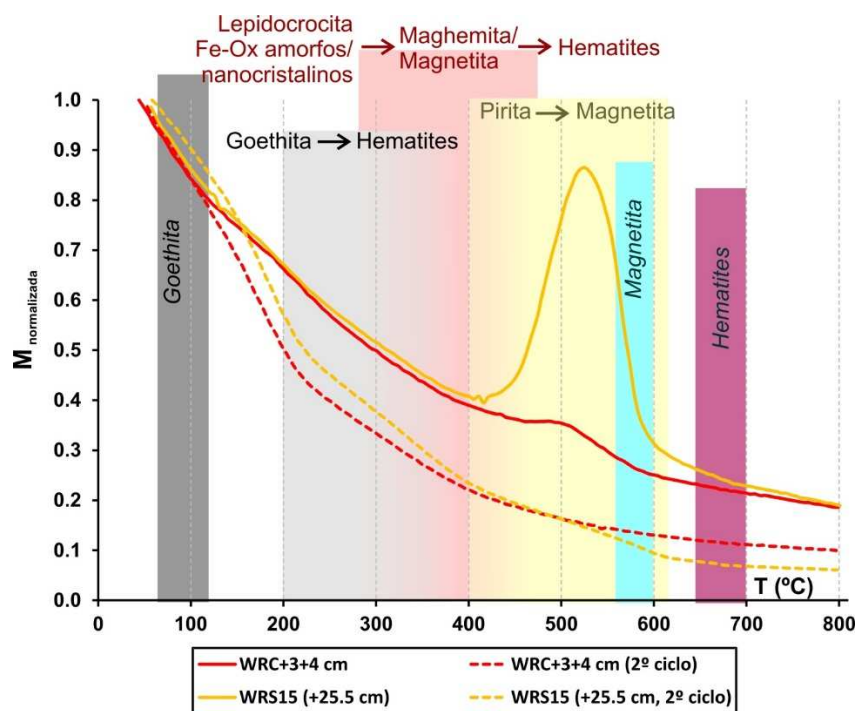


Figura 5.4.5.11. Curvas de calentamiento normalizadas para las muestras de la capa ferruginosa del límite K-T de Mid-Waipara River. Los rectángulos coloreados indican los rangos de temperaturas típicas de varias transiciones magnéticas (temperaturas de Curie de la goethita, magnetita y hematites, en gris oscuro, azul y burdeos, respectivamente) y mineralógicas (transformaciones de la goethita en hematites, la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita/magnetita y hematites, y la pirita en magnetita, en gris claro, rosa y amarillo, respectivamente).

Interpretación de los resultados y discusión

Los resultados obtenidos con las muestras de Mid-Waipara River tomadas en campo parecen indicar que la capa ferruginosa del límite K-T presenta incrementos moderados de la susceptibilidad y la coercitividad de la remanencia, así como algún pico de IRM_{500mT} de intensidad moderada asociado a alguna muestra. Los ciclos termomagnéticos indican que la fase responsable de este comportamiento es probablemente goethita. Lo moderado de los aumentos de susceptibilidad e IRM, así como el comportamiento de las muestras de los decímetros finales del Maastrichtiense (alta H_{cr} pero sin incrementos significativos de susceptibilidad ni IRM), hacen suponer que gran parte de la coloración rojiza de la capa ferruginosa y de las zonas contaminadas por lixiviación por debajo de ella se debe a la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos que acompañan a la goethita. Acompañando a estas fases se detecta la presencia de trazas de pirita.

Al comparar estos resultados con los que se obtienen en las muestras del testigo se puede sugerir que tanto la goethita como los posibles oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos tienen su origen en la meteorización reciente de los materiales de la capa ferruginosa al ser expuestos a la acción de la atmósfera y las aguas de escorrentía superficiales. En las muestras del testigo, tomadas en profundidad y por tanto menos susceptibles de haber sufrido meteorización, no se encuentran indicios de goethita ni otros oxi-hidróxidos de hierro. Por el contrario, se detecta la presencia de una mayor cantidad de pirita. En la Tabla 5.4.5.1 se recogen los valores de la imanación del pico de las jorobas debidas a la transformación de la pirita en magnetita observadas en las curvas termomagnéticas de ambas muestras (M_{pirita}). Usando estos valores como estimación de la pirita presente en las muestras, se aprecia que la abundancia de pirita

es mayor en la muestra del testigo que en la de campo. Parece que al exponerse esta pirita a la meteorización, se oxida parcialmente dando origen a la goethita y otros oxi-hidróxidos de hierro, que por tanto serían fases secundarias recientes. Estos hechos explicarían también las diferencias de color: mientras que la capa ferruginosa es rojiza a ocre intenso en superficie, en profundidad es solamente algo más amarillenta que los materiales infra y supra yacentes.

Tabla 5.4.5.1. Imanación máxima de la joroba debida a la pirita en las curvas termomagnéticas, Mid-Waipara River.

Muestra	Litología	$M_{\text{pirita}} \text{ (Am}^2\text{kg}^{-1}\text{)}$
WRC+3+4 cm	Mitad capa ferruginosa límite K-T, campo	0.0346
WRS15	Base capa ferruginosa límite K-T, testigo	0.0912

En Mid-Waipara River no se ha encontrado ningún indicio de la presencia de las espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. Esto no es extraño, dado que la capa del límite K-T se encuentra fuertemente bioturbada y alterada, con signos evidentes de haber sufrido (y estar sufriendo) un proceso intenso de lixiviación que arrastra los distintos productos de alteración de la capa ferruginosa hacia las areniscas calcáreas inferiores. Una prueba de esto es el comportamiento del contenido en carbonatos que, como se explicó en la descripción de la sección (Capítulo 4, apartado 4.2.11), fluctúan en torno al 30% durante el Maastrichtiense terminal pero empiezan a disminuir progresivamente 30 cm por debajo del límite K-T, hasta que por encima de éste quedan reducidos al 2-3%. La oxidación de la pirita de la capa ferruginosa del límite K-T generaría, además de goethita y otros oxi-hidróxidos de hierro, la infiltración de aguas ácidas (H_2SO_4) hacia abajo, con la consiguiente disolución paulatina de los carbonatos del sedimento situado por debajo. Todo este proceso de alteración explica perfectamente que en esta sección, a pesar de ser completa desde el punto de vista bioestratigráfico, no se haya preservado una lámina de impacto clara. Otra prueba de ello son los bajos valores de abundancia de iridio y otros elementos típicamente meteoríticos como el Ni o el Cr.

Los datos presentados y las consideraciones del párrafo anterior sugieren que la capa ferruginosa del límite K-T se encontraba originalmente muy enriquecida en pirita. Como se explicó en la descripción de la sección, Ferrow et al. (2011a, b) encontraron un pico de abundancia de jarosita en las muestras WRS-12 y WRS-13 del testigo de Mid-Waipara River, muestras que ellos localizaban en la base de la capa ferruginosa del límite K-T pero que en realidad podrían estar situadas inmediatamente por debajo de ella, dado que sus límites no son claros. Puesto que la jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ es un producto relativamente común de la oxidación de la pirita por parte de microorganismos (Konhauser, 2007), su presencia no resulta extraña y podría ser explicada por procesos diagenéticos y/o de meteorización a partir de la pirita, aunque Ferrow et al. (2011a, b) postulan que se trata de una fase original rica en hierro producida durante el impacto finicretácico (en forma de marcasita/pirita) y posteriormente alterada. En el mismo proceso de alteración de la pirita se forman, junto con la jarosita, oxi-hidróxidos de hierro como la ferrihidrita o la goethita, dependiendo la proporción relativa entre ambos tipos de producto de las condiciones concretas de pH, cantidad de O_2 disuelto, etc. No es por tanto extraño encontrar ambos productos en la capa pirítica meteorizada del límite K-T de Mid-Waipara River, quizá siendo más abundantes los oxi-hidróxidos de hierro en los materiales más superficiales y expuestos a condiciones más oxidantes y más abundante la jarosita en los materiales extraídos en profundidad.

La jarosita es uno de los llamados materiales antiferromagnéticos frustrados (ver por ejemplo Coey, 2009, para una descripción de este tipo de comportamiento), con una temperatura de Néel de 65 K (Buurma et al., 2012). A temperatura ambiente, por tanto, se comporta de modo paramagnético y no será

identificada por los experimentos de magnetismo de rocas que analicen la histéresis o la remanencia. No obstante, al ser calentada en atmósfera oxidante, la jarosita se descompone y da lugar a la formación de hematites (Brophy y Sheridan, 1965; Frost et al., 2005). El rango de temperaturas en las que se produce esta transformación varía mucho en función de las condiciones experimentales y de la muestra, pudiendo empezar a temperaturas tan bajas como 200° C, aunque para calentamientos rápidos como los de nuestros experimentos los cambios importantes tienen lugar por encima de 400-450° C. Este rango coincide con el de transformación de la pirita en magnetita, por lo que cualquier señal debida a la posible presencia de jarosita en las muestras de Mid-Waipara River usadas para medir ciclos termomagnéticos quedaría probablemente apantallada por la señal de la magnetita neoformada. Por tanto, nuestros experimentos no sirven ni para confirmar ni para descartar la presencia de jarosita. Cabe preguntarse si las diferentes poblaciones de hematites que parecen generarse durante los experimentos termomagnéticos corresponderán a diferentes minerales precursores, uno de los cuales podría ser la jarosita. Esto quizá podría explicar por qué las curvas de enfriamiento y los segundos ciclos termomagnéticos de las muestras de Mid-Waipara River son distintos de los normales para la pirita. No obstante, hay que mencionar que no se han medido ciclos termomagnéticos de las muestras WRS12 y WRS13, que según Ferrow et al. (2011a, b) son las únicas donde aparece jarosita en cantidades detectables por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

5.4.6. Moody Creek Mine

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La Figura 5.4.6.1 recoge la variación estratigráfica de los parámetros magnéticos en Moody Creek Mine. Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.14 del Apéndice A.1. En la figura se puede apreciar que faltan los valores de H_{cr} y de S_{100mT} para las muestras con valores de la IRM_{500mT} muy bajos o incluso negativos: esto se debe a que el contenido ferromagnético de estas muestras era tan bajo que no se pueden estimar estos parámetros con ninguna confianza a partir de los ciclos de remanencia, cuya relación señal/ruido es muy baja. La aparición de valores negativos de IRM_{500mT} se debe simplemente a que en esas muestras la contribución ferromagnética es prácticamente nula y a que a las medidas se les sustrae una señal de portamuestras (*holder* + cápsula de gelatina + papel) promedio que puede ser ligeramente distinta del portamuestras concreto usado con la muestra en cuestión. Este efecto sólo es apreciable cuando la intensidad de las muestras es nula (en relación a la sensibilidad del instrumento).

Se observa que la veta de carbón del límite K-T está asociada a un descenso de la susceptibilidad, que alcanza valores negativos. Esto se debe a que la matriz de carbón se comporta diamagnéticamente y al bajo contenido en ferromagnéticos en las muestras. La IRM_{500mT} fluctúa en general entre 0 y $15 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ a lo largo de la sección. Dentro de la veta de carbón del límite K-T se aprecian dos picos en la IRM_{500mT} , uno cerca de su base con una intensidad similar al resto de picos de la sección, y otro más importante cerca del techo de la capa. Éste último parece asociarse, además, con un aumento de la H_{cr} y una caída en el S_{100mT} , lo que indica que el material ferromagnético responsable de este pico es de alta coercitividad. El resto de picos de IRM de la sección no parecen asociarse a variaciones importantes de la H_{cr} , salvo la última muestra, situada 1 m por encima de la base de la veta de carbón, que presenta una susceptibilidad y una IRM_{500mT} relativamente elevadas, así como el mayor valor de la coercitividad de la remanencia de la sección.

El pico de IRM y H_{cr} de la parte superior de la veta de carbón se sitúa en la zona donde Vajda y McLoughlin (2004) localizaron el límite K-T y la anomalía de iridio, pero para ver esto en detalle es necesario correlacionar su muestreo con el del presente trabajo. Por fortuna, es posible hacer esto muy

satisfactoriamente, dado que el techo de la veta de carbón es nítido y gracias a que el contenido en Fe se correlaciona perfectamente con los valores de la susceptibilidad magnética, existiendo un cambio fuerte justo entre el techo de la veta de carbón y la fina capa de mudstones suprayacente. En la Figura 5.4.6.2 se recogen, correlacionados estratigráficamente, los valores de los parámetros magnéticos y del contenido en hierro y en iridio determinados por Vajda y McLoughlin (2004). En esta figura se ha resituado el origen de ordenadas en la posición del límite K-T palinológico, que se encuentra situado 1.5 cm por debajo del techo de la veta de carbón.

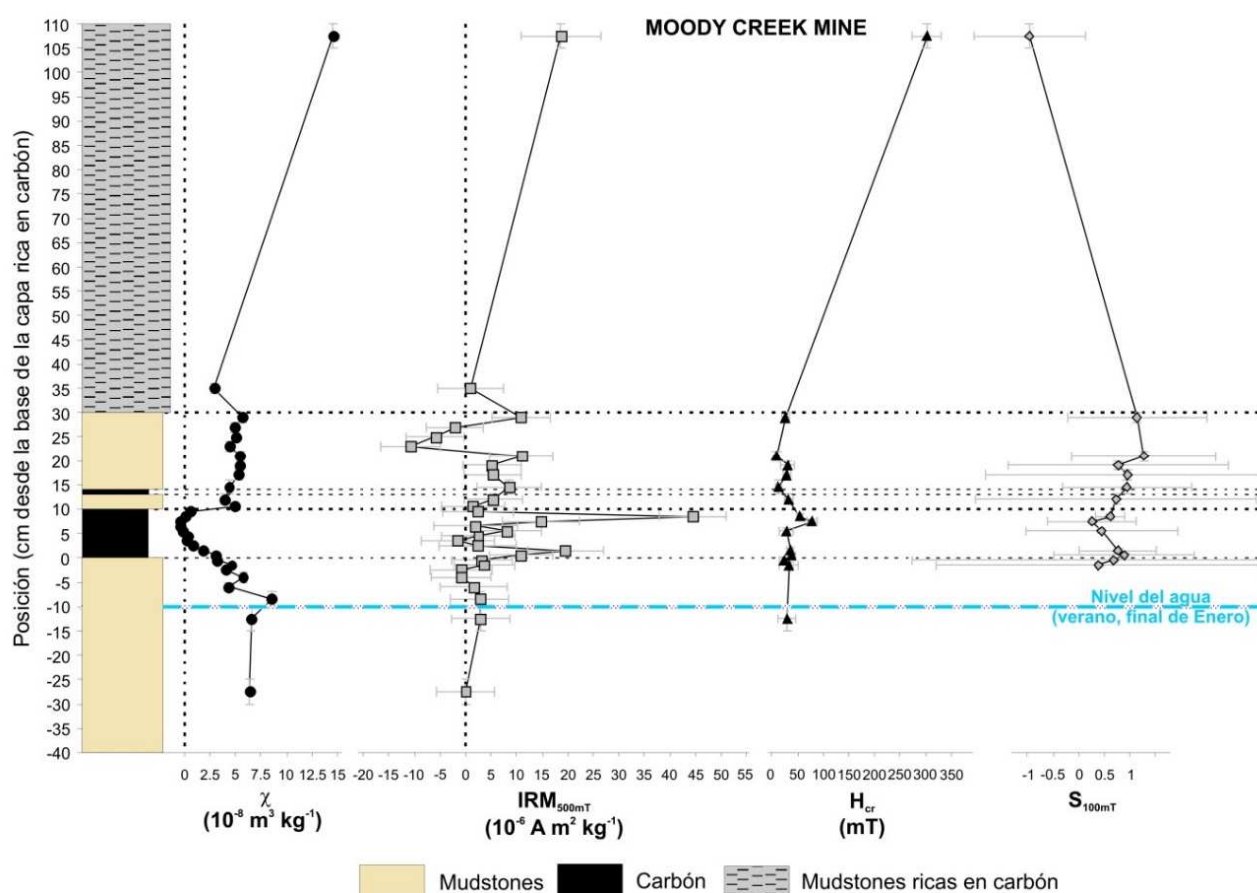


Figura 5.4.6.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Moody Creek Mine. La línea discontinua azul representa el nivel alcanzado por el agua del arroyo Moody en el momento del muestreo.

Una vez correlacionados los datos de magnetismo de rocas con la geoquímica, vemos que el pico de IRM_{500mT} se sitúa justo en el límite K-T palinológico e inmediatamente por debajo del pico de iridio. En esta figura ampliada se ve también que aunque la muestra del pico de IRM_{500mT} tiene una H_{cr} relativamente elevada (54 mT), es la muestra situada inmediatamente por debajo del pico la que tiene mayor coercitividad de la remanencia (78 mT). Por tanto, encontramos que los picos de iridio, IRM_{500mT} y H_{cr} están ligeramente desacoplados entre sí. También se observa que la susceptibilidad está muy correlacionada con el contenido en Fe, pero que ambos no correlacionan con la IRM_{500mT} . Esto indica que el pico de IRM se debe a cantidades muy pequeñas de ferromagnéticos, detectables con los experimentos de remanencia pero insuficientes para afectar al valor de la susceptibilidad (dominada por la matriz de carbón).

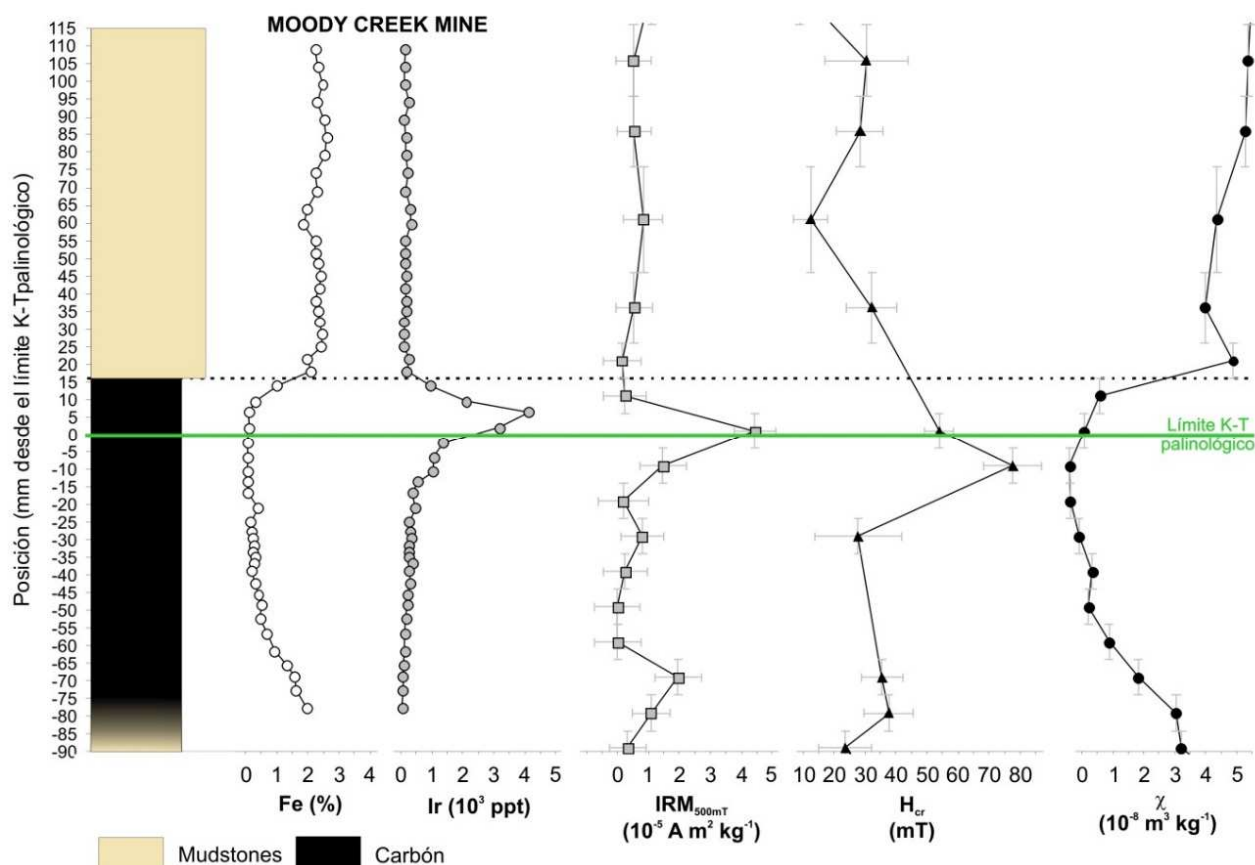


Figura 5.4.6.2. Ampliación de la Figura 5.4.6.1 en torno a la capa de carbón donde se sitúa el límite K-T y correlación con los datos geoquímicos de abundancia de hierro y de iridio de Vajda y McLoughlin (2004). El cero estratigráfico se ha resituado en el límite K-T palinológico determinado por estos autores.

Curvas de adquisición de la IRM

En la Figura 5.4.6.3 se recogen las curvas de adquisición de la IRM para las muestras más intensas de Moody Creek Mine. No se incluyen el resto de muestras porque son muy ruidosas e impedirían una correcta visualización. Estas curvas de IRM confirman las deducciones principales hechas a partir de la variación estratigráfica de H_{cr} . La muestra con un espectro de coercitividades más desplazado hacia campos altos es la situada entre 105 y 110 cm por encima de la base de la veta de carbón (MCM+105+110 cm), con una IRM que apenas aumenta hasta los 200 mT y que a partir de ahí lo hace de modo aproximadamente lineal y que se encuentra muy lejos de la saturación en 500 mT. Este comportamiento es típico de la goethita (ver Apéndice A.2). La segunda muestra con un espectro de coercitividades de la remanencia más desplazado hacia campos altos es la MCM+7+8 cm, situada justo por debajo del límite K-T palinológico y correspondiendo al pico de mayor H_{cr} dentro de la veta de carbón. A pesar de la importante contribución de alta coercitividad, esta muestra parece presentar otra contribución de baja coercitividad que satura alrededor de los 150 mT. La muestra del límite K-T palinológico (MCM+8+9 cm), a pesar de tener un valor de la H_{cr} relativamente alto, está dominada por la fracción de menor coercitividad y parece estar prácticamente saturada en 500 mT. El resto de muestras de la figura se comporta de modo parecido, aunque con mucha menor intensidad (y por tanto mayor ruido en las curvas).

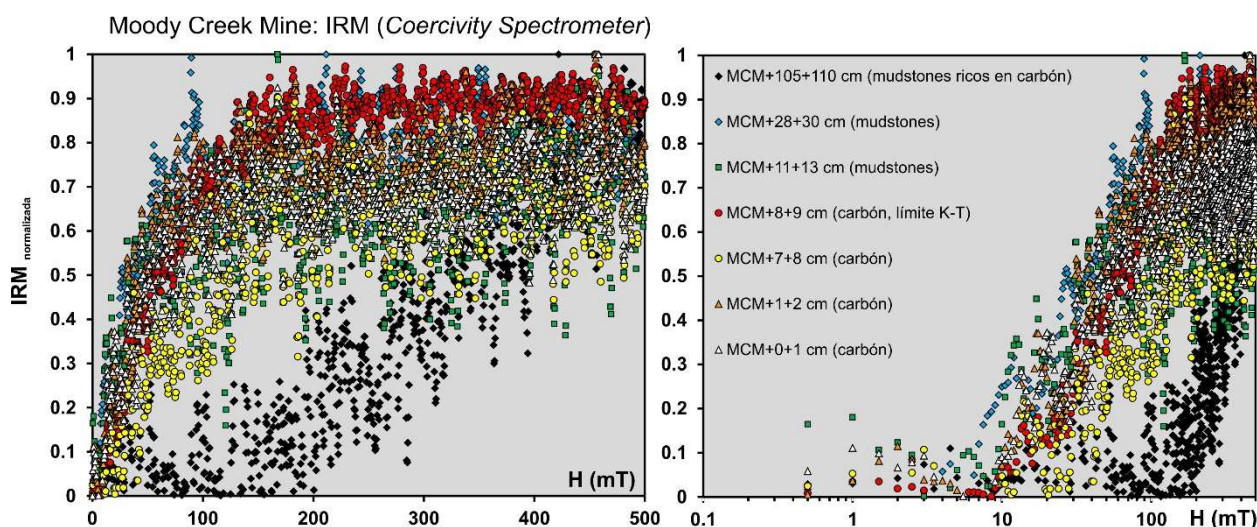


Figura 5.4.6.3. Curvas de adquisición de la IRM para las muestras más intensas de Moody Creek Mine. Las curvas son las de desimantación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Izquierda, escala de campo magnético aplicado lineal. Derecha, escala logarítmica.

En lo que respecta a la rama de relajación de los ciclos de IRM (la que se mide mientras el campo aplicado disminuye desde 500 hasta 0 mT), el elevado ruido de las curvas hace que los errores asociados al parámetro δM sean en general muy elevados. La única muestra que presenta una relajación clara de la IRM y un valor de δM perfectamente distinguible de cero (teniendo en cuenta las barras de error) es la situada más arriba en la columna estratigráfica, MCM+105+110 cm, con $\delta M = 37 \pm 10\%$. Esta relajación de la IRM, que es aproximadamente lineal en todo el rango de campo aplicado, indica que parte de la fase de alta coercitividad de la muestra (probablemente goethita) se comporta superparamagnéticamente en una escala de tiempo de minutos, correspondiendo por tanto a tamaños de grano/cristal finos.

Ciclos de histéresis

En la Figura 5.4.6.4 se presentan varios ciclos de histéresis representativos. Todas las muestras de mudstones, ya sean maastrichtienses o danienses, tienen ciclos dominados por la fracción paramagnética. Las muestras de la veta de carbón están dominadas por la fracción diamagnética, por eso sus ciclos tienen pendientes negativas. Esto es reflejo de las diferencias en la matriz: las mudstones están dominadas por el contenido en terrígenos (limos y arcillas, la mayoría de minerales paramagnéticos), mientras que la veta de carbón tiene un contenido en terrígenos muy bajo y domina la matriz de carbón diamagnético. A pesar del elevado ruido instrumental de las curvas, se ha realizado una corrección por el contenido en paramagnéticos o en diamagnéticos, según el caso. En los ciclos corregidos se aprecian las diferencias de coercitividad de las muestras, con ciclos anchos y abiertos para las muestras de muy alta coercitividad y ciclos más estrechos para el resto.

En la Figura 5.4.6.5 se ha representado un diagrama de Day de las muestras de Moody Creek Mine en las que se han podido estimar, aunque sea con un mínimo de certidumbre, los parámetros H_c y M_s corregidos. En el resto de muestras, debido al ruido, esta estimación no ha sido posible. Para las muestras representadas los errores son aceptables en el caso de las mudstones, pero son muy grandes para el cociente M_{rs}/M_s de las muestras de la veta de carbón. Esto se debe a que en este tipo de muestras muy débiles la estimación de M_s es mucho más sensible a la corrección por fracción paramagnética/diamagnética que la estimación de H_c .

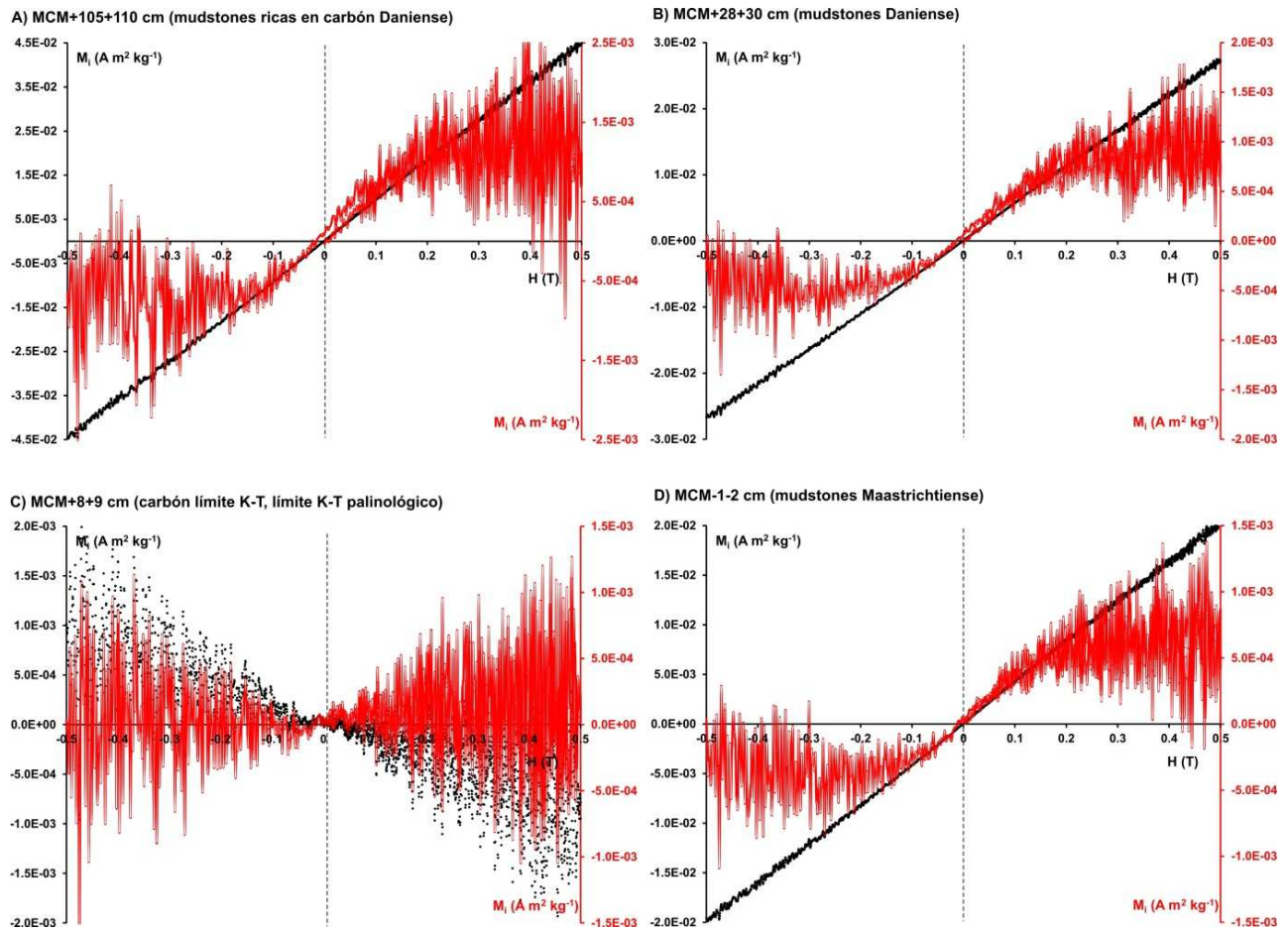


Figura 5.4.6.4. Ciclos de histéresis para varias muestras de Moody Creek Mine. En negro, los datos sin corregir. En rojo, los datos corregidos de fracción paramagnética o diamagnética.

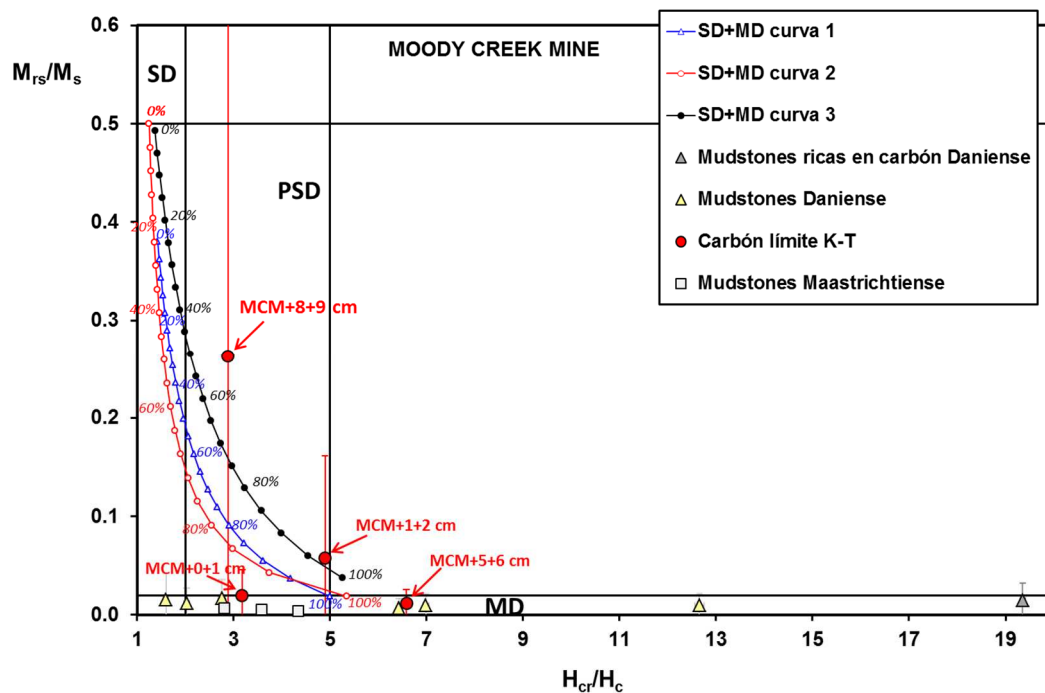


Figura 5.4.6.5. Diagrama de Day para las muestras de Moody Creek Mine. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son las de Dunlop (2002).

Las muestras aparecen en general desplazadas hacia abajo, lo que puede indicar la presencia de una fracción superparamagnética importante (según Thompson y Oldfield, 1986). También hay varias desplazadas hacia la derecha, lo que es compatible con la presencia de goethita. En especial, la muestra MCM+105+110 cm, la de mayor H_{cr} y con un espectro de coercitividades de la remanencia muy desplazado hacia campos altos, aparece muy desplazada hacia la derecha, con un valor del cociente H_{cr}/H_c superior a 19. Esto es también indicativo de la presencia de goethita y compatible con una fracción superparamagnética importante (según Dunlop, 2002).

La muestra del límite K-T palinológico (MCM+8+9 cm) aparece muy hacia arriba en el diagrama. No obstante, la gran incertidumbre asociada a su valor de M_{rs}/M_s , derivada del error asociado a la estimación de M_s , hace que no sea posible saber con seguridad si este desplazamiento hacia arriba del diagrama es real o se debe a los errores.

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos para 6 muestras seleccionadas de Moody Creek Mine, incluyendo la muestra de mudstones ricas en carbón del Daniense (MCM+105+110 cm) y las dos muestras de la veta de carbón MCM+8+9 cm y MCM+7+8 cm, correspondientes al límite K-T palinológico y al pico de IRM_{500mT} la primera y la segunda al material inmediatamente por debajo y con el pico de H_{cr} . Todos ellos se obtuvieron con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y bajo un campo magnético externo de 70 mT. Los resultados se recogen en la Figura 5.4.6.6.

Todos los ciclos son irreversibles y muestran la creación de una fase ferromagnética muy intensa durante el calentamiento en atmósfera normal. Las curvas de enfriamiento, con caídas por debajo de 600° C, revelan que esta fase neoformada es magnetita. En la Figura 5.4.6.7 se han representado juntas todas las curvas de calentamiento, para poder apreciar mejor sus semejanzas y diferencias. También se han representado los rangos típicos de temperatura en que se producen distintas transiciones, tanto magnéticas (debidas a las temperaturas de Curie de distintos minerales) como mineralógicas. Las muestras MCM+105+110 cm y MCM-5-7 cm son muy similares entre sí. Su característica principal es la aparición de una joroba a partir de 400-450° C, que alcanza un máximo entre 520 y 530° C y decae luego rápidamente hasta 575-580° C. Estas jorobas, como hemos visto para muchas otras secciones y como se deduce de los resultados recogidos en el Apéndice A.2, son típicas de la transformación de la pirita en magnetita. Además, en ambas muestras aparece una joroba menor o secundaria a partir de 250° C, que alcanza su máximo en torno a 300° C y decae luego. Esta joroba secundaria se ve claramente en la muestra MCM-5-7 cm y de modo más tenue en MCM+105+110 cm. Como también se ha visto ya y se recoge en el mismo Apéndice A.2, estas jorobas son propias de la transformación de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en magnetita, y caen también en el rango de temperaturas típico de la transformación de la lepidocrocita primero en maghemita y luego en hematites. Estos resultados indican que estas dos muestras contienen abundante pirita y también una cantidad apreciable de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos en principio indiferenciados. Hay que notar que en la curva de la muestra MCM+105+110 cm no se detectan las características de la goethita (caídas por debajo de 120° C y en el rango 200-400° C), aunque sabemos por los experimentos de remanencia e histéresis que la fracción ferromagnética de esta muestra está dominada por la goethita. El motivo de que no aparezca en el ciclo termomagnético es que el campo utilizado fue demasiado bajo (70 mT) como para afectar significativamente a la imanación de esta fase de muy alta coercitividad. Este mismo hecho puede hacer que la señal de cualquier hematites que se haya formado durante el calentamiento sea inapreciable.

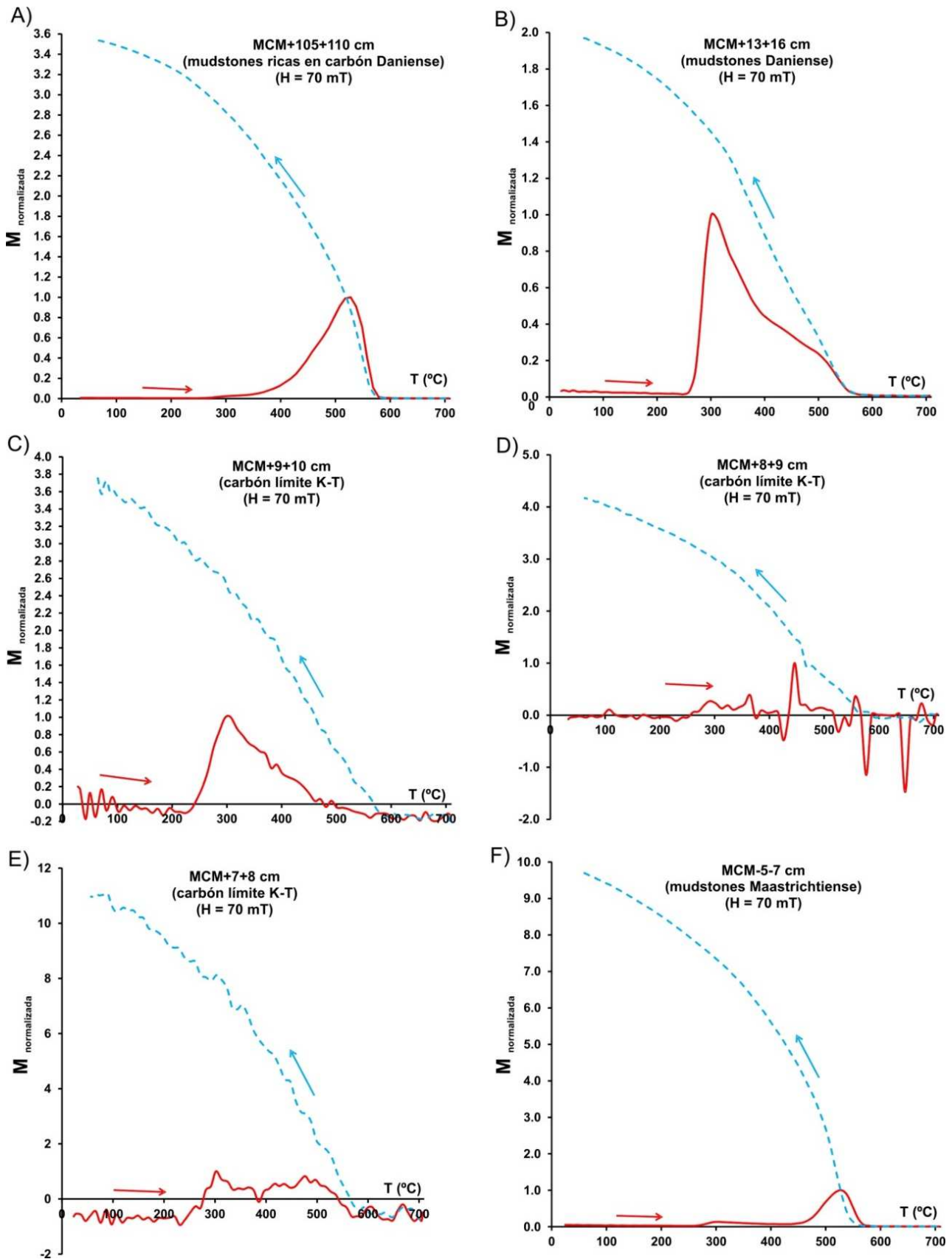


Figura 5.4.6.6. Ciclos termomagnéticos normalizados para las muestras de Moody Creek Mine, obtenidos con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y un campo magnético externo de 70 mT .

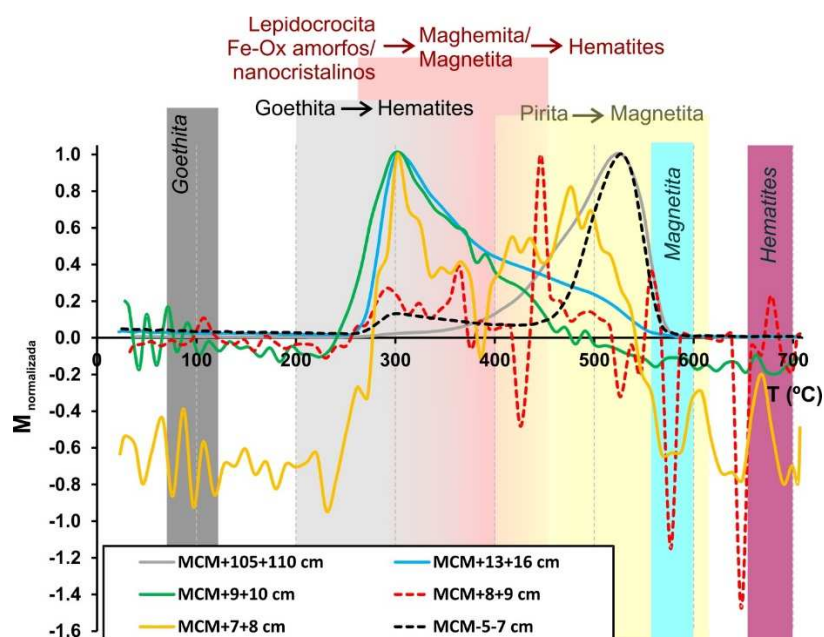


Figura 5.4.6.7. Curvas de calentamiento normalizadas de todas las muestras de Moody Creek Mine. Los rectángulos coloreados indican los rangos de temperaturas típicas de varias transiciones magnéticas (temperaturas de Curie de la goethita, magnetita y hematites, en gris oscuro, azul y burdeos, respectivamente) y mineralógicas (transformaciones de la goethita en hematites, la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita/magnetita y hematites, y la pirita en magnetita, en gris claro, rosa y amarillo, respectivamente).

Las muestras MCM+13+16 cm (mudstones del Daniense) y MCM+7+8 cm (veta de carbón inmediatamente por debajo del límite K-T, pico de H_{cr}) también presentan las dos jorobas mencionadas, aunque se encuentran superpuestas dado que su intensidad relativa es muy parecida (MCM+7+8 cm) o incluso es más importante la debida a oxi-hidróxidos de hierro que la de la pirita (MCM+13+16 cm). Aunque ambas fases están presentes también en estas dos muestras, la pirita es mucho menos abundante y cobran mucha más importancia los oxi-hidróxidos de hierro. La muestra MCM+8+9 cm, coincidente con el límite K-T y con el pico de IRM_{500mT} , presenta una curva de calentamiento poco clara y ruidosa, aunque parecen apreciarse las mismas dos jorobas con intensidades parecidas. La última muestra, MCM+9+10, por encima del límite, sólo presenta la joroba debida a los oxi-hidróxidos de hierro, sin rastro alguno de la señal de la pirita. En la Tabla 5.4.6.1 se recogen los valores no normalizados de la imanación máxima de cada curva de calentamiento (en Am^2kg^{-1}), así como la proporción relativa (en %) entre los valores de la imanación del pico secundario respecto al relativo.

Tabla 5.4.6.1. Imanación máxima de las curvas de calentamiento y proporción de precursores, Moody Creek Mine.

Muestra	Litología	M_{max} (Am^2kg^{-1})	Precursores principal/secundario (%)
MCM+105+110 cm	Mudstones ricas en carbón Daniense	6.2631	Pirita/Fe-Ox (2-3%)
MCM+13+16 cm	Mudstones Daniense	0.1658	Fe-Ox/Pirita (25%)
MCM+9+10 cm	Veta carbón Daniense	0.0102	Fe-Ox (100%)
MCM+8+9 cm	Veta carbón límite K-T	0.0550	Fe-Ox/Pirita? (~50%?)
MCM+7+8 cm	Veta carbón Maastrichtiense	0.0041	Fe-Ox/Pirita (~50%)
MCM-5-7 cm	Mudstones Maastrichtiense	0.1224	Pirita/Fe-Ox (12-13%)

Esta tabla permite comparar las cantidades de magnetita generadas durante el calentamiento de las distintas muestras, que serán proporcionales en primera aproximación a las cantidades de pirita o de oxi-hidróxidos de hierro, dependiendo de cuál sea el precursor. Decimos en primera aproximación porque

puede haber otros factores, además de la cantidad de pirita, que influyan en la cantidad de magnetita generada durante el calentamiento, como por ejemplo los tamaños de grano de la pirita o la presencia de minerales accesorios o de materia orgánica que modifiquen las condiciones redox de la muestra y que afecten a la cinética de la transformación. Viendo estos valores parece que las muestras con más pirita, en términos tanto relativos como absolutos, son las distintas mudstones del Maastrichtiense y del Daniense. Las cantidades de pirita, relativas y absolutas, de las muestras de la veta de carbón donde se localizó el límite K-T son muy inferiores, entre 2 y 3 órdenes de magnitud inferiores si nos guiamos por los valores de la imanación de la magnetita neoformada.

Interpretación de los resultados y discusión

Aunque el límite K-T palinológico en Moody Creek Mine está asociado a un incremento de la IRM_{500mT} , éste es muy modesto (compárese con los picos de otras secciones donde hay una lámina de impacto bien preservada, como Agost o Caravaca). Además, este pico viene acompañado por valores relativamente altos de la coercitividad de la remanencia y la curva de adquisición de la IRM no presenta ninguna fase con un espectro de coercitividades desplazada hacia campos más bajos que las fases de baja coercitividad de otras muestras. También, el ligero incremento de IRM y H_{cr} se extiende a la muestra inmediatamente por debajo. Si a esto añadimos que dicho pico está desacoplado del pico de iridio y que no está asociado a ningún incremento medible del contenido en níquel (según los datos de Vajda y McLoughlin, 2004) y que los valores del contenido en hierro son bajos, hemos de concluir que no hay ninguna evidencia de la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni en esta sección.

Una vez descartadas las espinelas de origen meteorítico como responsables del pico modesto de IRM asociado al límite K-T, cabe preguntarse qué fase ferromagnética es la responsable. El ciclo termomagnético no proporciona información determinante, pues la curva de calentamiento es muy ruidosa y además el campo aplicado fue de tan sólo 70 mT (por problemas instrumentales), lo que hace difícil identificar minerales de media y alta coercitividad. El ciclo parece apuntar a la presencia de trazas de pirita y de oxi-hidróxidos de hierro paramagnéticos o superparamagnéticos, igual que en la muestra inmediatamente por debajo del límite (y que presenta un valor de H_{cr} incluso mayor). Las opciones más probables son la goethita o quizá una muy pequeña cantidad de algún sulfuro de hierro ferromagnético de coercitividad media, como la pirrotina o la greigita. En este último caso, la cantidad debería ser muy pequeña porque se trata de minerales magnéticamente intensos, si estuviesen presentes en cantidades importantes su señal sería evidente en los ciclos termomagnéticos. A pesar de esto, por comparación con otras secciones, se considera más probable que se trate de goethita. No obstante, ni la presencia de oxi-hidróxidos de hierro, ni la de pirita, ni probablemente la de goethita son nada excepcional, pues todo apunta a que se encuentran presentes en el resto de muestras de la sección. Sí es remarcable el hecho de que justo en el límite K-T parezca haber una mayor cantidad o proporción de esta goethita (suponiendo que la fase responsable del pico de IRM sea realmente goethita). Los datos expuestos, no obstante, no permiten llegar a ninguna conclusión al respecto.

El patrón de abundancia de pirita y oxi-hidróxidos de hierro a lo largo de la sección es interesante. Parece que hay mucha más pirita en las muestras de mudstones que en las de la veta de carbón. Como se mencionó en la descripción de la sección, la deposición de mudstones se produjo durante los intervalos en que la zona de Moody Creek Mine era inundada por agua dulce y pasaba de ser un entorno de producción de turba a ser un entorno lacustre. A pesar de que el agua dulce no contiene la cantidad de iones sulfato que aparece en el agua marina, la formación de pirita autigénica en la zona anóxica-sulfídica de sedimentos lacustres ricos en materia orgánica es un proceso conocido (Evans y Heller, 2003). Puesto que todas las

mudstones de Moody Creek Mine son relativamente ricas en materia orgánica, no es extraño encontrar en ellas cantidades importantes de pirita formada durante la diagénesis temprana en condiciones reductoras y anóxicas. En todas las muestras de mudstones de las que se han medido ciclos termomagnéticos, esta pirita siempre va acompañada de cantidades variables de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (es decir, paramagnéticos o superparamagnéticos), lo que parece indicar que éstos se han formado como productos de oxidación de la pirita, bien sea durante la diagénesis de los sedimentos, bien sea por meteorización reciente al quedar expuestos a la acción del agua y de la atmósfera en superficie.

Cabe preguntarse a qué se deben los bajos contenidos de pirita en las muestras de carbón, ya que los sedimentos que forman las capas de carbón se depositan en condiciones altamente reductoras y anóxicas, debido a la enorme proporción de materia orgánica presente en sus ambientes de formación (turberas). El hecho de que la turba precursora de la veta de carbón de Moody Creek Mine se depositase en un ambiente de agua dulce (mucho más pobre en iones sulfato que el agua marina) no es condición suficiente para explicar su bajo contenido en pirita. Como mostraron por ejemplo Altschuler et al. (1983) en su estudio de los *Everglades* de Florida (ambiente pantanoso de agua dulce donde se está formando turba en la actualidad), la turba puede ir incrementando su contenido en pirita en profundidad, y esta pirita crece a costa de una disminución en el contenido en azufre orgánico (azufre fijado en la materia orgánica). Esto es posible siempre que se den las condiciones adecuadas para el desarrollo de comunidades de bacterias sulfatorreductoras que reduzcan el azufre ligado a la propia materia orgánica en iones sulfuro (S^{2-} , HS^- , H_2S), para que éstos puedan precipitar en forma de monosulfuros (FeS) y pirita (FeS_2) al encontrarse con los iones ferrosos (Fe^{2+}) en disolución. Pero lo cierto es que en general las vetas de carbón neozelandés, y en concreto las vetas de la parte superior del Miembro Rewanui de las *Paparoa Coal Measures*, tienen contenidos excepcionalmente bajos tanto en azufre total (y por tanto en pirita) como en cenizas (en geología del carbón, se llama cenizas o *ash* a la fracción de materia inorgánica presente en el carbón, que queda como residuo después de su combustión), lo que ha hecho que estos carbones sean muy preciados a nivel internacional (ver por ejemplo Suggate, 1965; Li, 2002; USGS, 2004). Esto ha sido explicado por Li et al. (2001), para el caso de las *Paparoa Coal Measures*, como consecuencia de un proceso mixto en el que la turba original era pobre en materia inorgánica y además los materiales sufrieron un intenso proceso de lixiviación (*leaching*) o disolución de la fracción inorgánica durante su enterramiento y diagénesis tardía, a consecuencia de la circulación de fluidos. Parece que estas características aparecen reflejadas en los datos magnéticos, que indican bajos contenidos de pirita y valores muy bajos de susceptibilidad que correlacionan muy bien con los bajos contenidos en hierro total (y por tanto en cualquier fase mineral que incluya al hierro, como la pirita) medidos por Vajda y McLoughlin (2004). Según los datos magnéticos, este proceso de *leaching* diagenético habrá afectado a las vetas de carbón, pero no a las mudstones.

En relación a los oxi-hidróxidos de hierro, si se acepta que probablemente son productos de oxidación de la pirita, su baja abundancia en las muestras de carbón [compárese la intensidad de las jorobas de $M_s(T)$ en $\sim 300^\circ C$ entre las distintas muestras, Tabla 5.4.6.1] se explica inmediatamente por la baja abundancia de pirita. Esta baja abundancia de pirita precursora explica también la mayor importancia *relativa* de la joroba de $M_s(T)$ debida a los oxi-hidróxidos de hierro respecto a la joroba debida a la pirita, si comparamos las muestras de la veta de carbón con las de la mayoría de mudstones. Es esperable que los procesos de oxidación sean capaces de transformar una mayor *proporción* de pirita en oxi-hidróxidos en las muestras con menor cantidad total de pirita que en las muestras con mayor contenido en pirita, suponiendo el mismo tiempo disponible para la oxidación y la misma cantidad de pirita *total* oxidada en todas las muestras.

5.4.7. Compressor Creek

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La Figura 5.4.7.1 recoge la variación estratigráfica de los distintos parámetros magnéticos para las siete muestras de Compressor Creek. Los valores numéricos de los parámetros pueden verse en la Tabla A.1.15 del Apéndice A.1. Se observa que el límite K-T palinológico parece asociado a un incremento moderado en los valores de IRM_{500mT} y un aumento muy importante de H_{cr} , que alcanza valores de ~ 240 mT. Este pico abarca desde la última muestra del Maastrichtiense hasta la segunda del Daniense, aunque la mayor intensidad de la IRM se observa en la muestra CCK3 del límite K-T palinológico. Esto indica que las muestras CCK2, CCK3 y CCK4 están asociadas a un aumento en el contenido en material ferromagnético de muy alta coercitividad. Este pico no tiene reflejo en la susceptibilidad magnética, que es baja en las muestras maastrichtienses y aumenta ligeramente en las Danienses, probablemente como consecuencia de una disminución del contenido en carbón y por tanto un aumento del contenido relativo en la fracción inorgánica rica en limos y arcillas paramagnéticas. Los valores del cociente S_{100mT} se correlacionan negativamente con la H_{cr} , como es esperable.

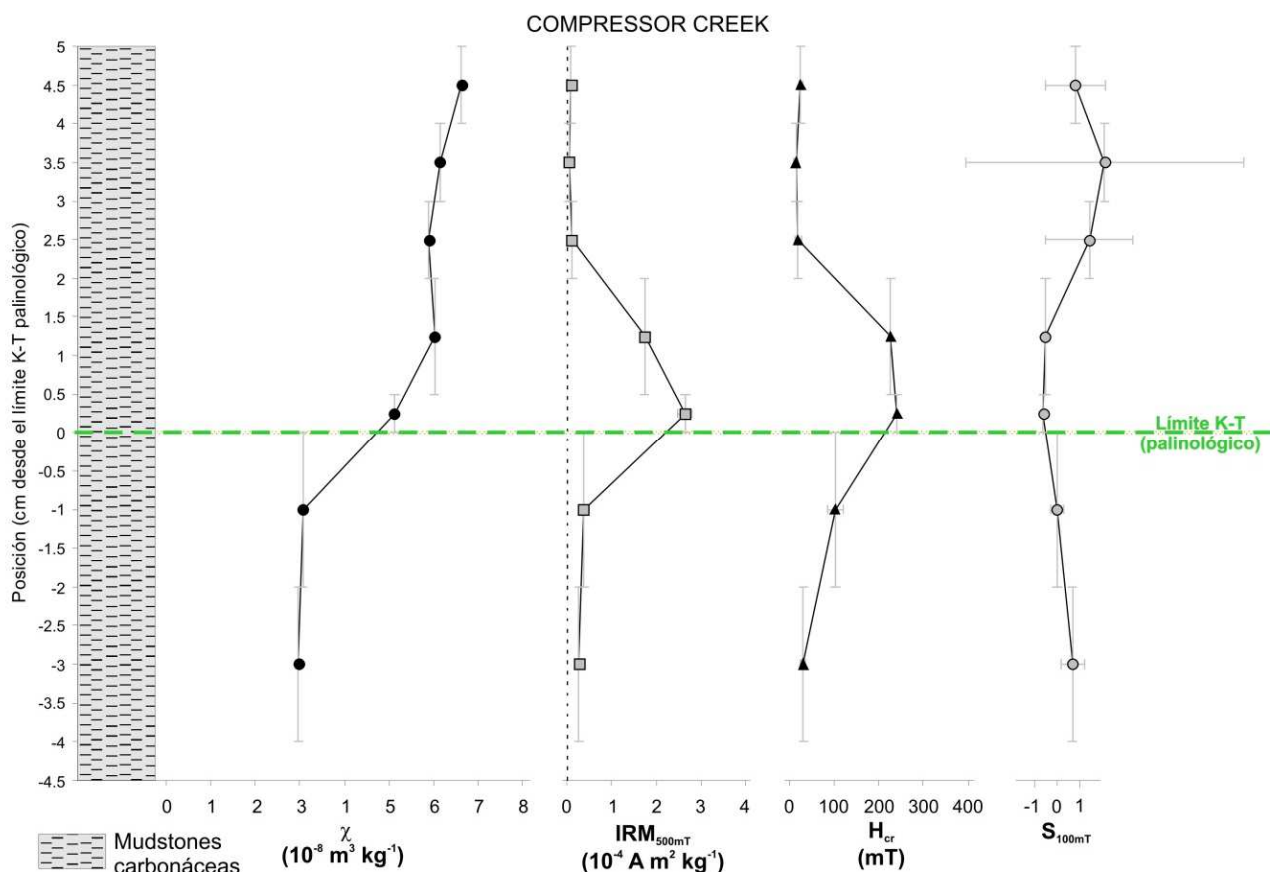


Figura 5.4.7.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Compressor Creek. El origen de posiciones se sitúa en el límite K-T definido con palinología.

Curvas de adquisición de la IRM

Las curvas de adquisición de la IRM de todas las muestras de Compressor Creek se recogen en la Figura 5.4.7.2, donde se representan tanto con una escala de campo magnético aplicado lineal (panel superior) como logarítmica (panel inferior).

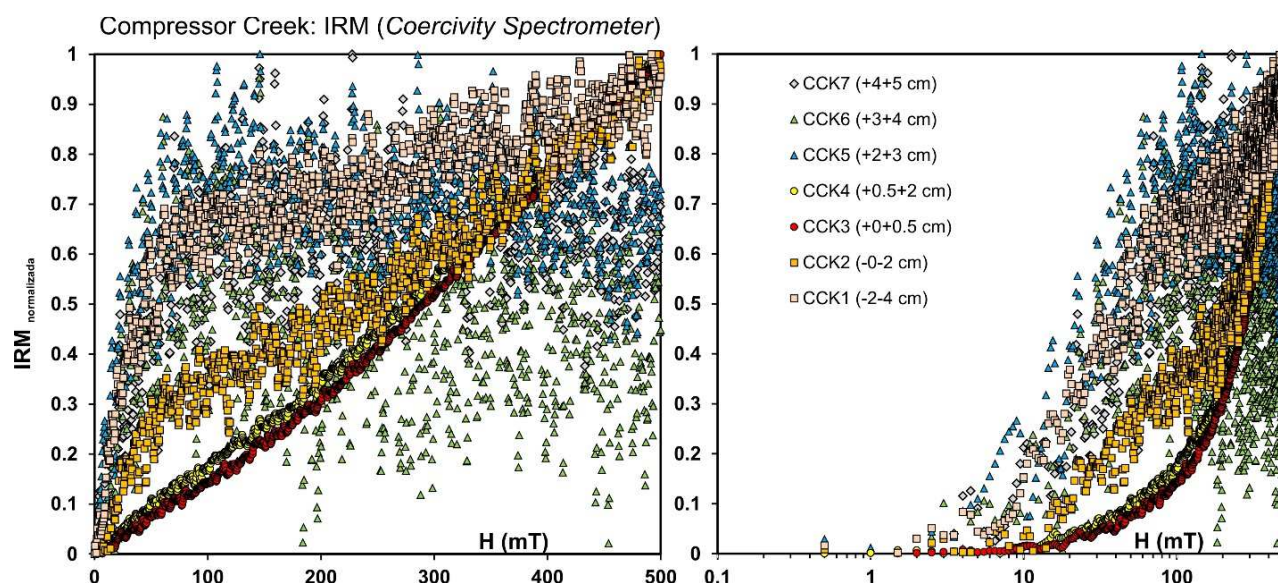


Figura 5.4.7.2. Curvas de adquisición de la IRM para todas las muestras de Compressor Creek. Las curvas son las de desimantación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, escala logarítmica.

Las curvas de IRM de las muestras con valores elevados de H_{cr} están dominadas por fases de alta o muy alta coercitividad. Especialmente las muestras CCK3 y CCK4, cuyas curvas son muy similares entre sí, presentan una IRM que crece linealmente con el campo, o incluso algo cóncava hacia arriba, y que está muy lejos de alcanzar la saturación en el campo máximo aplicado. Este comportamiento es típico de la goethita. Las muestras CCK2 y CCK1 se parecen, aunque presentan una componente de baja coercitividad adicional que no es visible en CCK3 y CCK4. Las muestras CCK5, CCK6 y CCK7 tienen valores de IRM_{500mT} muy bajos, curvas de IRM muy ruidosas y aparentemente dominadas por una fase de baja coercitividad.

Otro aspecto importante es el referido a la relajación de la IRM. La Figura 5.4.7.3 recoge la variación estratigráfica del parámetro δM , mientras que en la Figura 5.4.7.4 se pueden ver las curvas completas de relajación de la IRM de las muestras CCK1 a CCK4, que son las que muestran valores de δM distinguibles de cero. Las muestras CCK5, CCK6 y CCK7 no presentan una relajación apreciable (dentro del gran margen de error causado por la pésima relación señal/ruido de sus curvas de IRM, debida al bajo contenido en ferromagnéticos). Pero las muestras CCK1, CCK2, CCK3 y CCK4 presentan relajaciones de la IRM muy importantes, con valores comprendidos entre el 30 y el 50%. El mayor valor de δM se alcanza en CCK2, inmediatamente por debajo del límite K-T palinológico. Además, hay que hacer notar que la relajación de la IRM comienza en cuanto el campo empieza a disminuir desde los 500 mT, por lo que se puede concluir que afecta a todo el rango de coercitividades de la remanencia. Estos valores de relajación de la IRM en tiempos del orden de minutos indican que una fracción muy importante del material ferromagnético de alta coercitividad que domina el comportamiento magnético de las muestras CCK1 a CCK4 es superparamagnético (en una escala de tiempo de minutos). De aquí se deducen tamaños de grano/cristal muy finos para este material.

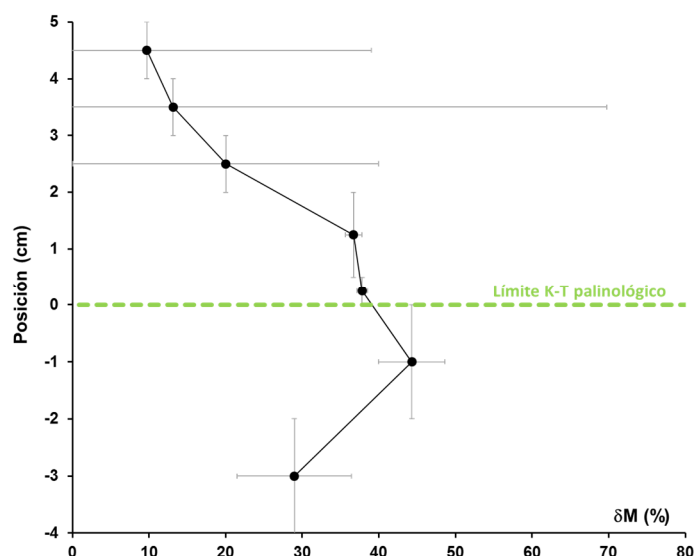


Figura 5.4.7.3. Variación estratigráfica del parámetro δM para las muestras de Compressor Creek.

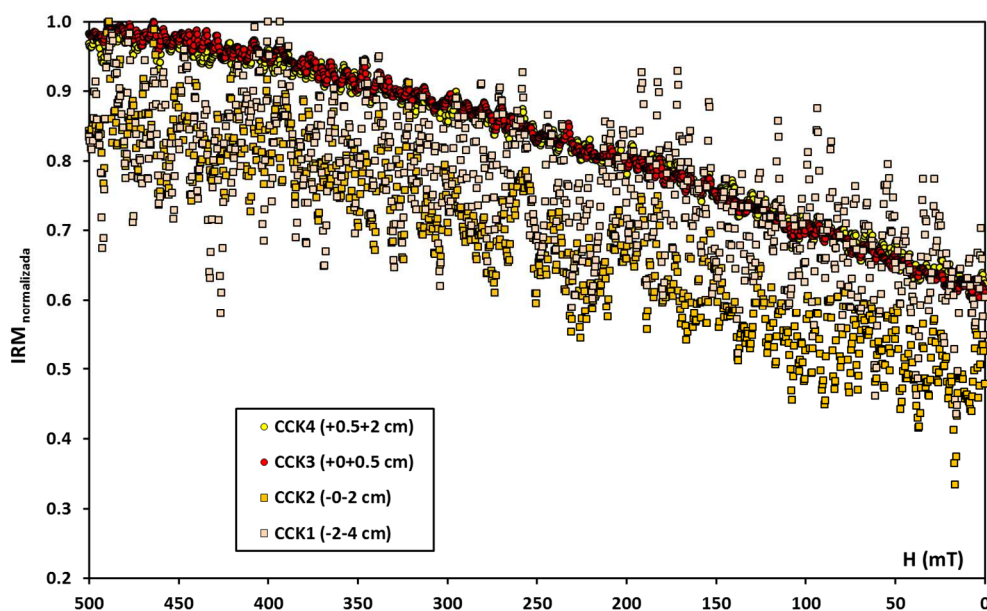


Figura 5.4.7.4. Curvas normalizadas de relajación de la IRM cuando el campo aplicado disminuye desde 500 mT hasta 0 mT (durante un tiempo aproximado de 6 minutos) para varias muestras de Compressor Creek.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis están dominados por la fracción paramagnética en todas las muestras y son ruidosos, debido al bajo contenido en material ferromagnético. En la Figura 5.4.7.5 aparecen los ciclos de todas las muestras excepto CCK6, que es de calidad incluso inferior a los ciclos de CCK7 y CCK5. Para poder estimar los valores de M_s y H_c se ha efectuado una corrección por fracción paramagnética calculando y restando la tendencia lineal de los ciclos por encima de 250 mT. Es evidente que para muestras ricas en una fracción de muy alta coercitividad, como es el caso especialmente de CCK3 y CCK4, esta corrección elimina no sólo la contribución paramagnética, sino también parte de la ferromagnética. A pesar de esto, se obtiene una primera aproximación a los parámetros de histéresis, especialmente de H_c (M_s estará mucho peor estimado). Observando los ciclos corregidos, es evidente el dominio de fases de muy alta coercitividad en CCK3 y CCK4, cuyos ciclos son muy anchos.

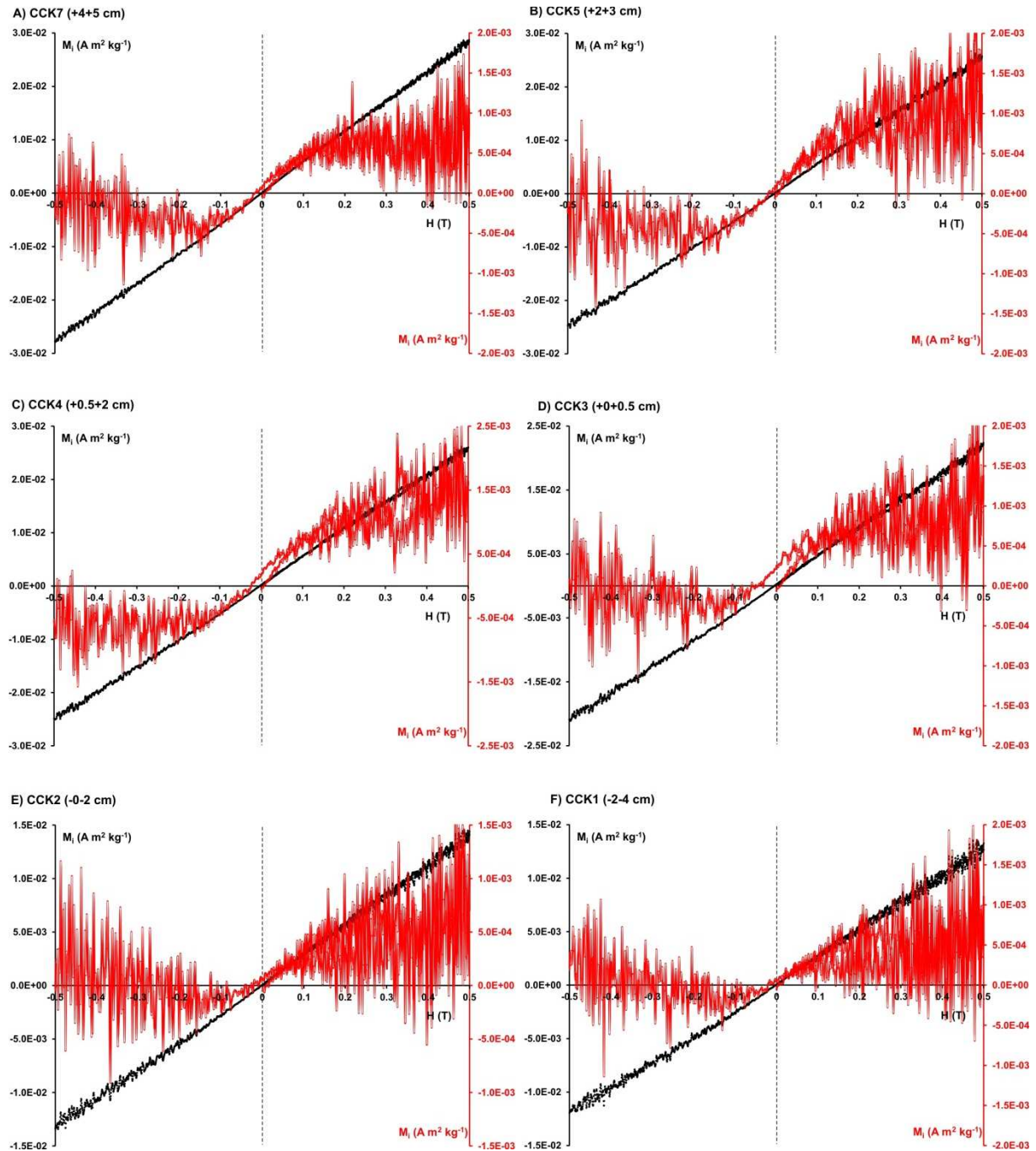


Figura 5.4.7.5. Ciclos de histéresis originales (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojo) para muestras de Compressor Creek.

En la Figura 5.4.7.6 se representa un diagrama de Day para las muestras de Compressor Creek (excepto para CCK6, cuyos ciclos de histéresis y remanencia son tan poco intensos que no sirven para estimar los parámetros correspondientes). Resulta evidente un patrón de comportamiento: las muestras con valores de H_{cr} relativamente bajos (CCK1, CCK5 y CCK7) aparecen desplazadas hacia abajo a la izquierda, mientras que las muestras de alta coercitividad (CCK2, CCK3 y CCK4) aparecen desplazadas hacia la derecha y arriba, distribuyéndose por la zona del diagrama de Day donde usualmente caen las muestras ricas en goethita (ver Figura 3.6). Por tanto, los datos apuntan a que la fase de muy alta coercitividad que domina en las muestras CCK2, CCK3 y CCK4 (y en medida algo menor CCK1) es goethita, y que una

proporción muy importante de esta goethita tiene tamaños muy finos que la hacen comportarse superparamagnéticamente en una escala de tiempo de minutos.

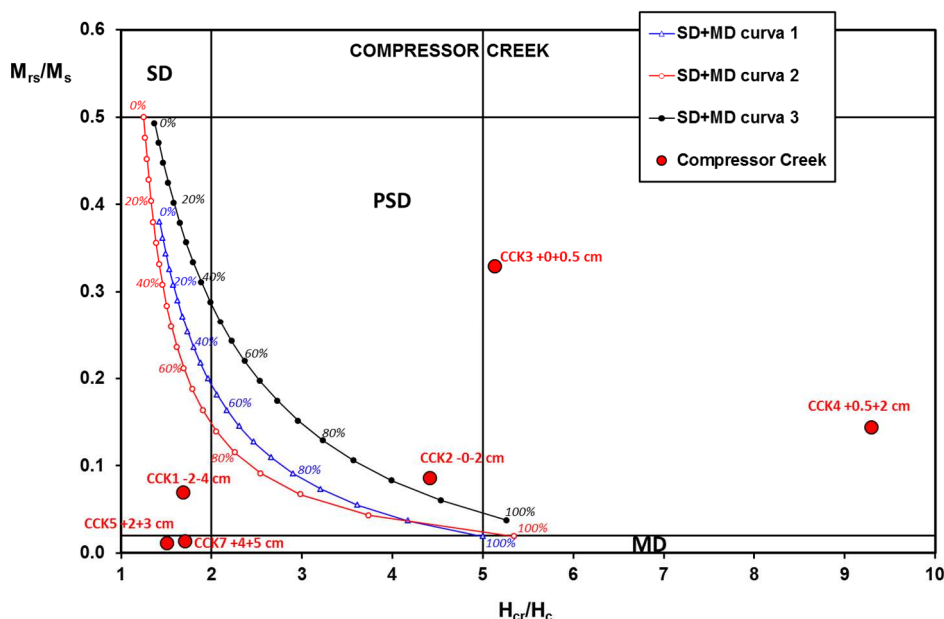


Figura 5.4.7.6. Diagrama de Day para las muestras de Compressor Creek. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son los de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se han medido ciclos termomagnéticos para todas las muestras de Compressor Creek. En todas se utilizó una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y un campo externo aplicado de 70 mT. Para CCK3 se midió un segundo ciclo hasta 800° C y bajo un campo de 1 T. Los ciclos normalizados completos pueden verse en la Figura 5.4.7.7. Además, en la Figura 5.4.7.8 se recogen sólo las curvas de calentamiento normalizadas de las muestras CCK1 a CCK5, para poder apreciar mejor sus características detalladas sin que queden oscurecidas por las curvas de enfriamiento, mucho más intensas.

Todos los ciclos son irreversibles, indicando la aparición de nuevos minerales ferromagnéticos durante el calentamiento en atmósfera normal oxidante. Todas las curvas de enfriamiento tienen sus caídas de imanación por debajo de 550-600° C, lo que revela que el mineral creado durante el calentamiento es magnetita en todas las muestras. Todas las muestras presentan dos jorobas superpuestas muy claras en las curvas de calentamiento, salvo CCK6 y CCK7, cuyas curvas son mucho más suaves y menos intensas, aunque incluso en este caso parece sugerirse el mismo comportamiento que en CCK5. La primera joroba empieza a crecer a partir de 260-280° C en todas las muestras, alcanza su máximo entre 300 y 335° C y decae después, con una forma asimétrica. La segunda joroba empieza en todas las muestras a partir de -400° C, alcanzando un máximo entre 460 y 480° C y decayendo después rápidamente hasta los 560-580° C. La segunda joroba de la muestra CCK5 es algo diferente, pues empieza en 380° C y alcanza el máximo en 425° C. La importancia relativa de cada una de estas jorobas varía de muestra a muestra.

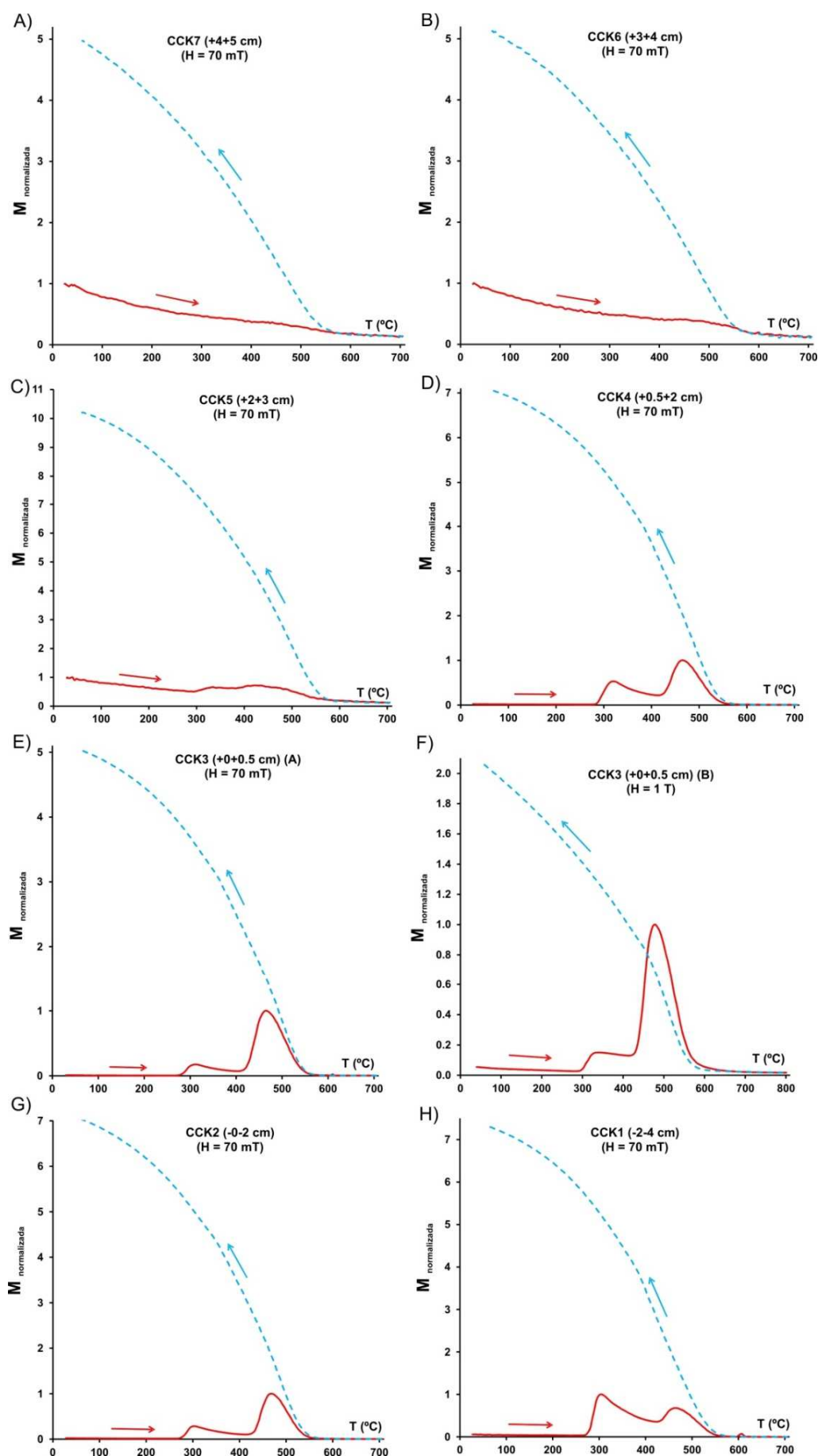


Figura 5.4.7.7. Ciclos termomagnéticos normalizados de las muestras de Compressor Creek.

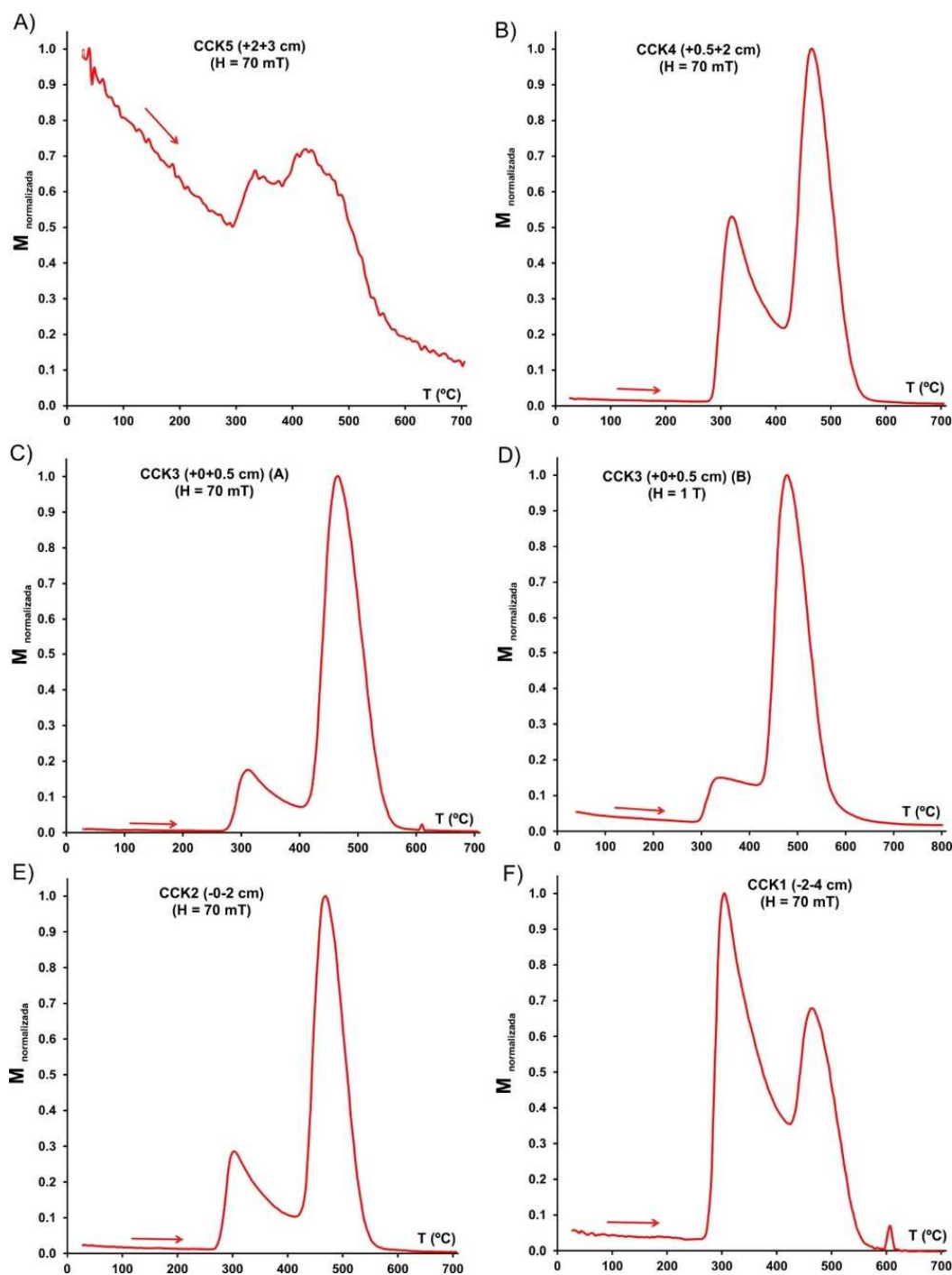


Figura 5.4.7.8. Curvas de calentamiento normalizadas de las muestras de Compressor Creek.

Comparando estos resultados con los recogidos en el Apéndice A.2 parece claro que la primera joroba se debe a la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos no diferenciados. La segunda joroba cae en el rango de transformación de la pirita en magnetita, aunque es cierto que los máximos se alcanzan un poco por debajo de los 500° C, mientras que lo más típico para la pirita es que se alcancen algo por encima de los 500° C. La presencia de otros sulfuros de hierro, como la greigita o fases amorfas, puede hacer descender las temperaturas del máximo debido a la pirita. Las curvas no presentan las caídas a partir de 300° C típicas de la greigita, ni la imanación por debajo de 300° C es elevada, como debería ser si hubiese una fracción apreciable de greigita en la muestra. Por tanto, descartando la presencia

de greigita, parece más probable que los responsables de disminuir las temperaturas del máximo de las jorobas debidas a la pirita sean otros sulfuros de hierro amorfos o pobremente cristalinos.

Como se ha mencionado, la segunda joroba de la muestra CCK5 es distinta, aparece en temperaturas sensiblemente inferiores, tanto su inicio como el máximo. Estas temperaturas la hacen caer en el rango típico de transformación de la lepidocrocita en maghemita y después en hematites. Además, como demostraron Gendler et al. (2005; ver Apéndice A.2), esta transformación de la lepidocrocita puede dar lugar a la aparición de distintas poblaciones de maghemita, cada una de las cuales es responsable de la aparición de un pico en la curva de calentamiento. Es posible que esto sea lo que sucede en la muestra CCK5, en cuyo caso en esta muestra sólo se estarían detectando lepidocrocita y/o otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, y no se estaría detectando pirita como en el resto de muestras. Dada la menor calidad de las curvas de CCK6 y CCK7, no está del todo claro si se comportan como CCK5 o como el resto de muestras.

En dos de las curvas aparecen además dos jorobas muy pequeñas, pero perfectamente apreciables, a partir de 600° C: son las curvas de las muestras CCK1 y CCK3 (la medida con un campo aplicado de 70 mT). El autor desconoce a qué transformación se debe esta pequeña joroba, ni ha sido capaz de encontrar en la bibliografía ningún precedente al respecto. El hecho de que la caída final de estas pequeñas jorobas se produzca en 610-615° C hace sospechar que se trate de una población de maghemita, mineral que aunque es inestable frente a calentamientos por encima de 300-400° C y se invierte en hematites, a veces permanece metaestable a temperaturas bastante superiores y presenta temperaturas de Curie por encima de 600° C (Dunlop y Özdemir, 1997). Si esto fuese así, habría que concluir que por algún motivo, bien sea a partir de la pirita, bien a partir de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos o incluso a partir de otra fase precursora no identificada, habría una pequeña población de maghemita que no se empezaría a formar hasta alcanzados los 600° C y que se mantendría estable al menos en un pequeño rango de temperaturas hasta alcanzar su temperatura de Curie de 610-615° C. Puesto que en las curvas de enfriamiento de estas muestras (CCK1 y CCK3 a 70 mT) no aparece ninguna fase con esta T_c , habría que concluir que esta maghemita se habría invertido en hematites al seguir calentando hasta 700° C. A pesar de esta sospecha, los datos obtenidos no permiten sacar conclusiones firmes al respecto.

En las curvas de calentamiento no parece haber ninguna señal obvia de la presencia de goethita, aunque sabemos por el resto de experimentos que debe estar presente en las muestras CCK1 a CCK4, y muy especialmente en CCK3 y CCK4. Igualmente, ni en las curvas de calentamiento ni en las de enfriamiento se observan señales de la hematites que debe haberse formado durante el calentamiento a partir tanto de esta goethita original como de cualquier maghemita secundaria generada a partir de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos, de la lepidocrocita o incluso de la magnetita neoformada a partir de la pirita. La ausencia de señales de estas fases de alta coercitividad es comprensible, dado el bajo campo magnético aplicado a las muestras (70 mT), insuficiente para afectar mucho a fases de muy alta coercitividad como la goethita que nos ocupa. No obstante, si se hace una ampliación en el rango de bajas imanaciones de la curva de calentamiento de CCK3 obtenida con un campo magnético aplicado de 1 T (que sí debería ser capaz de afectar a la goethita original), se aprecia que por debajo de 80° C la pendiente de $M_s(T)$ es mayor que por encima de 80° C, lo que es indicativo de la presencia de goethita (Figura 5.4.7.9). La temperatura máxima de Curie de la goethita es de 120° C, pero es bien conocido que la presencia de sustitución catiónica, especialmente por impurezas de aluminio, hace descender progresivamente la temperatura de Curie de la goethita (Dunlop y Özdemir, 1997; Cornell y Schwertmann, 2003). La ausencia de señales de

hematites en esta muestra se debe probablemente a que su señal queda oscurecida por la fuerte señal de la magnetita neoformada.

En la Figura 5.4.7.10 se han representado juntas todas las curvas de calentamiento normalizadas, junto con los rangos de temperatura típicos de distintas transiciones, tanto magnéticas (debidas a las temperaturas de Curie de distintos minerales) como mineralógicas (debidas a las diferentes transformaciones al calentar en atmósfera normal oxidante). En esta figura se resume todo lo dicho anteriormente.

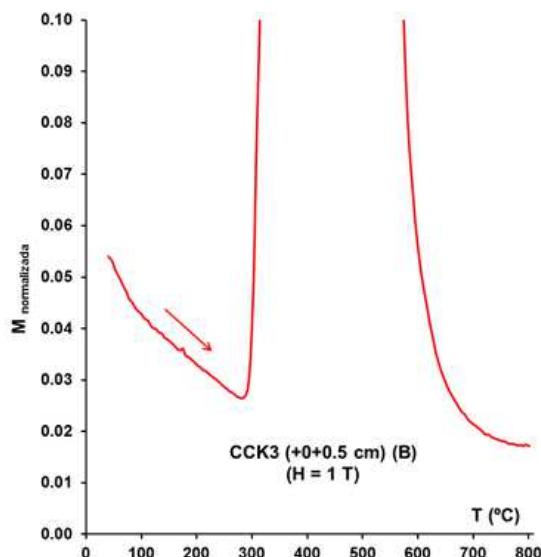


Figura 5.4.7.9. Aplicación de la curva de calentamiento de CCK3 ($H=1\text{ T}$) en el rango de imanaciones bajas.

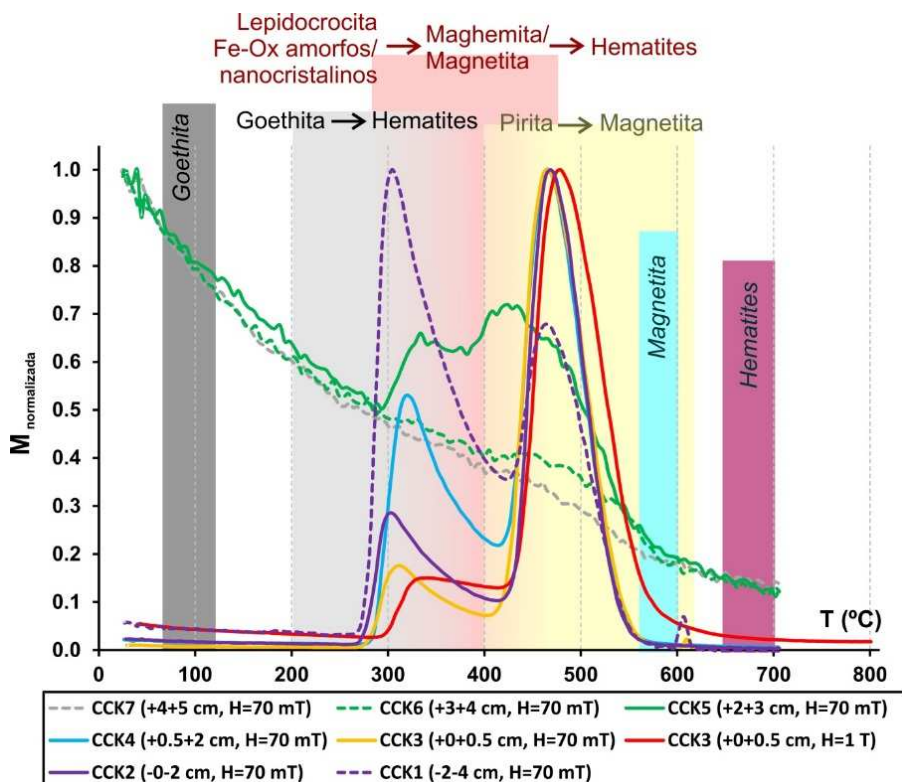


Figura 5.4.7.10. Curvas de calentamiento normalizadas de todas las muestras de Compressor Creek. Los rectángulos coloreados indican los rangos de temperaturas típicos de varias transiciones magnéticas (temperaturas de Curie de la goethita, magnetita y hematites, en gris oscuro, azul y burdeos, respectivamente) y mineralógicas (transformaciones de la goethita en hematites, la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita/magnetita y hematites, y la pirita en magnetita, en gris claro, rosa y amarillo, respectivamente).

Interpretación de los resultados y discusión

Recapitulando, el límite K-T palinológico de Compressor Creek está asociado a la presencia de abundante goethita, gran parte de la cual presenta un comportamiento superparamagnético y por tanto tamaños de grano/cristal muy finos. Esta goethita es sin duda la misma que la detectada mediante espectroscopía Mössbauer por Ferrow et al. (2011a, b), como resulta evidente al comparar los resultados de magnetismo de rocas de la Figura 5.4.7.1 con los datos de estos autores (Figura 4.32). El patrón estratigráfico es exactamente el mismo e indica que esta goethita no se limita a la muestra CCK3 del límite K-T, sino que abarca también la muestra situada por encima y las situadas por debajo, aunque su abundancia es sensiblemente mayor en el material de los primeros 2 cm del Daniense.

Pero el magnetismo de rocas permite concluir que, además de esta goethita, las muestras CCK1 a CCK4 son también ricas en pirita (algo ya apuntado por los resultados de difracción de rayos X de Ferrow et al., 2011a, b, que reportaron la presencia de trazas de pirita en CCK3 y CCK4) y en otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (tipo ferrihidrita). La abundancia de pirita y oxi-hidróxidos de hierro en las muestras CCK5 a CCK7 es mucho menor, aunque los resultados apuntan a que también están presentes, al menos los oxi-hidróxidos de hierro. La Tabla 5.4.7.1 recoge los valores de imanación correspondientes al pico de la joroba más importante de cada muestra, la identificación de los precursores de la magnetita neoformada observados en cada muestra, así como la proporción de los valores de imanación máxima de la joroba secundaria respecto a la primaria. Con estos datos se pueden comparar tanto las abundancias absolutas como relativas de los distintos precursores (pirita y oxi-hidróxidos de hierro, denotados Fe-Ox en la tabla), suponiendo que la producción de magnetita durante el calentamiento es proporcional a la abundancia de los precursores.

Tabla 5.4.7.1. Imanación máxima en las jorobas y proporción de precursores, Compressor Creek.

Muestra	Litología	M_{\max} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	Precursores principal/secundario (%)
CCK7	Mudstones carbonáceas	-	No resoluble
CCK6	Mudstones carbonáceas	-	No resoluble
CCK5	Mudstones carbonáceas	0.0029	Pirita?/Fe-Ox (92%)
CCK4	Mudstones carbonáceas	0.1347	Pirita/Fe-Ox (53%)
CCK3	Mudstones carbonáceas	0.2511	Pirita/Fe-Ox (17%)
CCK2	Mudstones carbonáceas	0.0565	Pirita/Fe-Ox (28%)
CCK1	Mudstones carbonáceas	0.0198	Fe-Ox/Pirita (68%)

Según estos valores está claro que la muestra más rica en pirita es CCK3, seguida en orden decreciente de abundancias por CCK4, CCK2 y CCK1. La abundancia absoluta de oxi-hidróxidos de hierro sigue un patrón algo distinto: son más abundantes en CCK4, después en CCK3, CCK1 y CCK2. CCK5 presenta dos jorobas de intensidad muy similar y no está claro si la de alta temperatura se debe a la presencia de pirita o a una segunda población de maghemita/magnetita generada a partir de los oxi-hidróxidos de hierro. Las curvas de CCK6 y CCK7 no permiten sacar conclusiones, aunque en principio parecen semejantes a la de CCK5, aunque con menores cantidades de oxi-hidróxidos de hierro y pirita.

Dicho lo anterior, resulta claro que la abundancia absoluta de pirita sigue exactamente el mismo patrón estratigráfico que la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$, que como hemos visto refleja la abundancia de goethita. Para facilitar la visualización, en la Figura 5.4.7.11 se han representado la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ junto con el valor de la imanación en el máximo de la joroba debida a la transformación de la pirita en magnetita (M_{pirita}). La conclusión más plausible de todas estas relaciones es que la goethita es un producto de oxidación de la pirita. Así, los datos

de magnetismo de rocas indican que en Compressor Creek hay un intervalo desde 2 cm por debajo del límite K-T hasta 2 cm por encima enriquecido en pirita, con las mayores abundancias en CCK3 y CCK4, y que una parte de esta pirita se ha oxidado para originar goethita, parte de la cual es nanocristalina, y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. Como se ha visto, el enriquecimiento del límite K-T en pirita es un tema común a un gran número de secciones marinas. Los resultados de Compressor Creek indican que también es algo propio de al menos algunas secciones continentales. Al igual que en las secciones marinas, en el caso de Compressor Creek este enriquecimiento en pirita podría estar relacionado con un aporte extraordinario de materia orgánica a los sedimentos (en este caso lacustres).

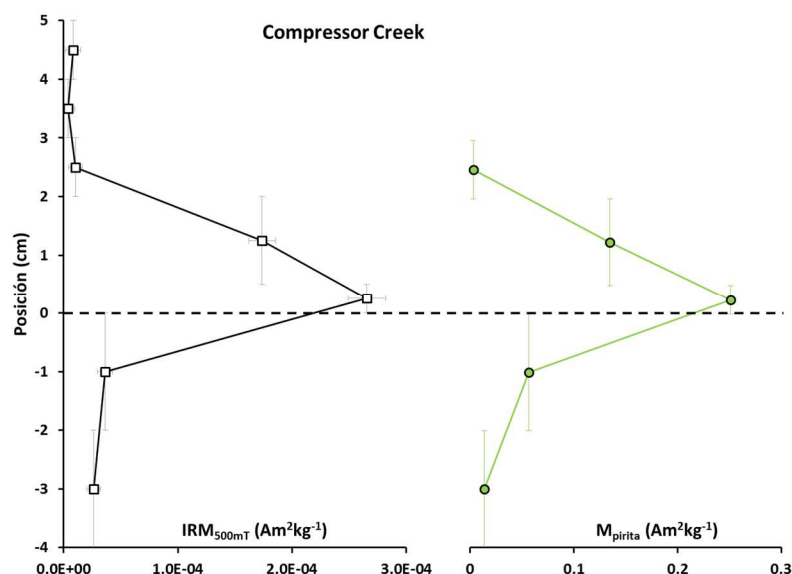


Figura 5.4.7.11. Variación estratigráfica de la IRM_{500mT} junto con el valor de la imanación en el pico máximo de las jorobas de alta temperatura, debidas a la transformación de la pirita en magnetita, observadas en las curvas termomagnéticas de calentamiento. En primera aproximación este valor de imanación-pico puede considerarse proporcional a la abundancia absoluta de pirita en las muestras.

Esta interpretación de la goethita nanocristalina y del resto de oxi-hidróxidos parece plausible, aunque también hay que mencionar la posibilidad defendida por Ferrow et al. (2011a, b), que postulan que la goethita de Compressor Creek (y la jarosita de Mid-Waipara River) procede de nanopartículas de sulfuros de hierro condensadas directamente a partir de la pluma de vapor de impacto y que luego, durante la diagénesis, habrían sido oxidadas. Puesto que ambos modelos (fase de impacto+diagénesis o diagénesis pura) dan un resultado final muy parecido, puede ser extremadamente difícil distinguir entre ambas posibilidades. No obstante, hay que considerar que si la propuesta de un origen primario de impacto para la pirita nanométrica fuese cierta, la presencia de esta fase estaría indicando la probable existencia de una lámina de impacto bien preservada, con lo que sería igualmente esperable encontrar espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, como en otras secciones, así como anomalías de iridio y otros siderófilos mayores que las realmente detectadas. Según el magnetismo de rocas en Compressor Creek no se ha encontrado evidencia de la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico. Este tema se retomará en el Capítulo 6, cuando se integren los resultados de todas las secciones.

5.5. BLAKE NOSE

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En la Figura 5.5.1 se recoge la variación estratigráfica de la susceptibilidad, la IRM_{500mT} y la coercitividad de la remanencia para todas las muestras analizadas de Blake Nose. Los valores numéricos se recogen en la Tabla A.1.14 del Apéndice A.1. En la Figura 5.5.2 se recogen los mismos parámetros, pero se han eliminado de la gráfica los valores correspondientes a la capa limonítica para poder apreciar bien el resto de variaciones. Se observa que la capa limonítica presenta valores anómalamente elevados de susceptibilidad e IRM_{500mT} , lo que indica una gran abundancia de material ferromagnético, y que además el valor de H_{cr} de la capa es también muy elevado, lo que implica que la fase ferromagnética responsable de este pico es de alta coercitividad. Aunque en las figuras no se muestran, los valores de S_{100mT} de la capa limonítica son los más bajos de la sección (ver Tabla A.1.14), en consonancia con la alta coercitividad de la fase magnética dominante.

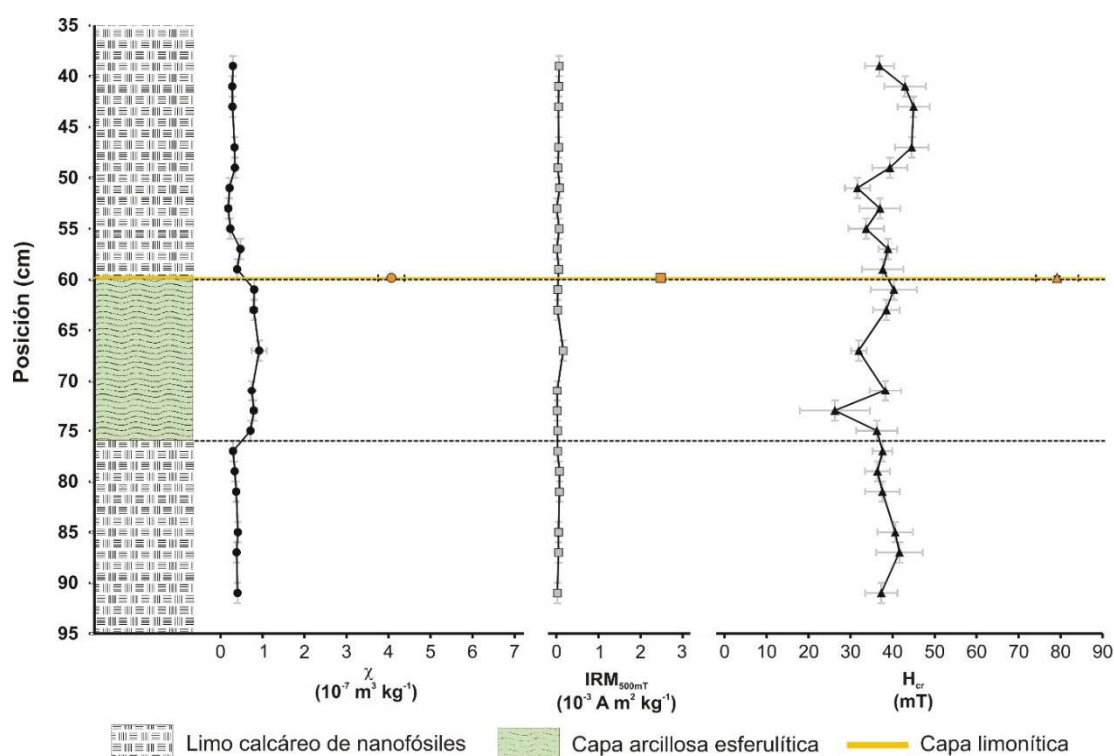


Figura 5.5.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Blake Nose. Los símbolos naranjas son los valores correspondientes al material de la capa limonítica.

Si nos fijamos en el resto de materiales, observamos que la capa esferulítica está asociada a un incremento de susceptibilidad magnética respecto a los valores del Maastrichtiense terminal y el Daniense. Estos valores relativamente altos de susceptibilidad no están acompañados de un incremento general de la IRM_{500mT} , lo que indica que se deben a un incremento en la fracción paramagnética (esmectitas) y no a variaciones significativas en el contenido en ferromagnéticos. Esto está de acuerdo con lo esperado por los cambios en la litología. La muestra situada en el centro de la capa esferulítica presenta un valor mayor de IRM_{500mT} , aunque el incremento es relativamente pequeño. Tanto la IRM_{500mT} como la H_{cr} presentan en general fluctuaciones.

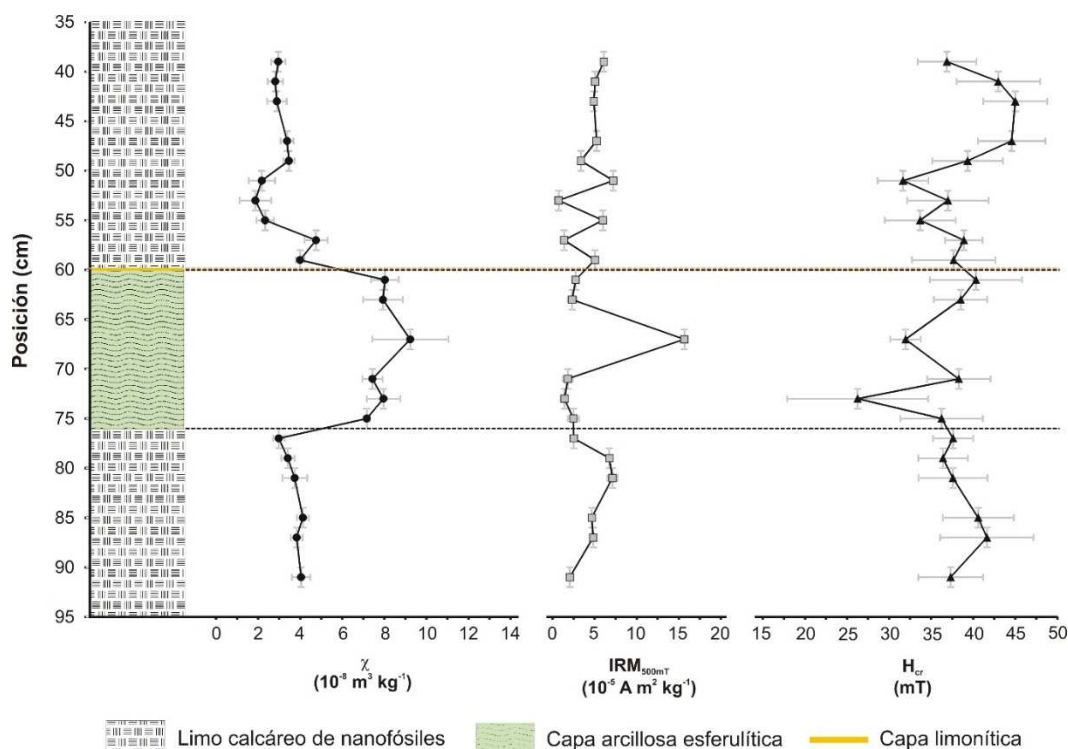


Figura 5.5.2. Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos en la sección de Blake Nose, una vez que se han eliminado de la gráfica los valores correspondientes a la capa limonítica.

En la Figura 5.5.3 se han representado los valores de susceptibilidad magnética de las muestras de Blake Nose junto con las mediciones sistemáticas de susceptibilidad realizadas a bordo del buque *JOIDES Resolution* a medida que se iban extrayendo los testigos perforados en el fondo marino (Norris et al., 1998; <http://www-odp.tamu.edu/database/>). Mientras que las medidas del presente trabajo son sobre muestras discretas y están normalizadas por la masa, las realizadas por el equipo del *JOIDES Resolution* se hicieron de modo continuo sobre los testigos enteros con un medidor de susceptibilidad tipo *core-through*, por lo que no pueden normalizarse por la masa. Para poder comparar ambos conjuntos de medidas, han sido normalizados por el valor máximo de susceptibilidad de cada uno de ellos. En la figura no se ha incluido el valor de la capa limonítica. Puede observarse que las variaciones relativas coinciden extraordinariamente bien entre ambos trabajos, aunque los detalles son algo distintos. Estas diferencias se explican por los diferentes sistemas de medida: los valores obtenidos en este trabajo son precisos y bien resueltos estratigráficamente, mientras que cada punto de medida del *JOIDES Resolution* en realidad es una suma de las influencias del material de un rango estratigráfico mucho más amplio, filtrado por la distancia entre el sensor y cada parte del testigo. Por eso, los valores *core-through* son menos precisos y por fuerza menos detallados estratigráficamente. Esto hace que las medidas del *JOIDES Resolution* no detecten ningún pico asociado a la posición estratigráfica donde se encuentra la capa limonítica, porque en ese punto promedian la señal de un rango mucho más amplio y al ser esta capa tan estrecha su señal queda suavizada por el material circundante. De esta comparativa se saca la conclusión de que las medidas *core-through* que se realizan o han realizado sistemáticamente a bordo de los barcos de perforación del ODP (así como de su antecesor el DSDP, *Deep Sea Drilling Project*, y de su heredero el IODP, *International Ocean Discovery Program*) no pueden detectar las anomalías de susceptibilidad asociadas a capas muy estrechas, como la capa limonítica en Blake Nose o como sería el caso de la lámina de impacto, también de ~3 mm y con picos de susceptibilidad del mismo orden, en otras secciones. Para hacer estudios detallados de magnetismo de rocas en este tipo de sedimentos es imprescindible trabajar con las muestras discretas y submuestrear las capas más estrechas.

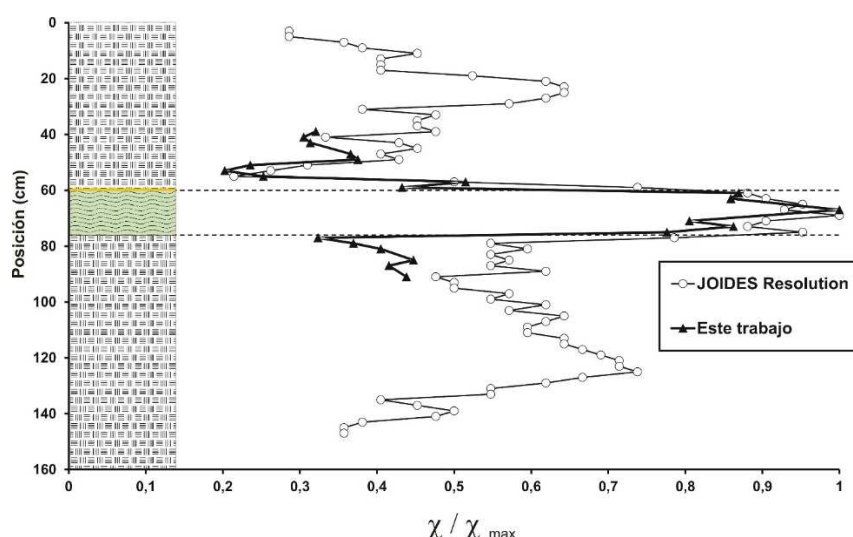


Figura 5.5.3. Comparación de los valores de susceptibilidad (normalizados por el valor máximo) obtenidos en este trabajo con los medidos a bordo del JOIDES Resolution en 1997.

Curvas de IRM

En la Figura 5.5.4 se han representado las curvas de adquisición de IRM de todas las muestras de Blake Nose. Todas las curvas son muy parecidas, con una fase dominante de baja coercitividad que satura aproximadamente a 150 mT y una contribución pequeña y variable de alta coercitividad que se manifiesta como un incremento aproximadamente lineal de la imanación; esta fase de alta coercitividad no parece alcanzar la saturación en 500 mT para ninguna muestra. La única muestra claramente diferente es la de la capa limonítica. Ésta presenta un espectro de coercitividades de la remanencia desplazado hacia campos mucho más altos, teniendo mucha menor importancia relativa la fase de baja coercitividad. Además, la imanación de la muestra aumenta de modo aproximadamente lineal por encima de 100 mT y se encuentra muy lejos de la saturación en 500 mT. Este comportamiento se refleja en el valor mucho más alto de la coercitividad de la remanencia de la capa limonítica.

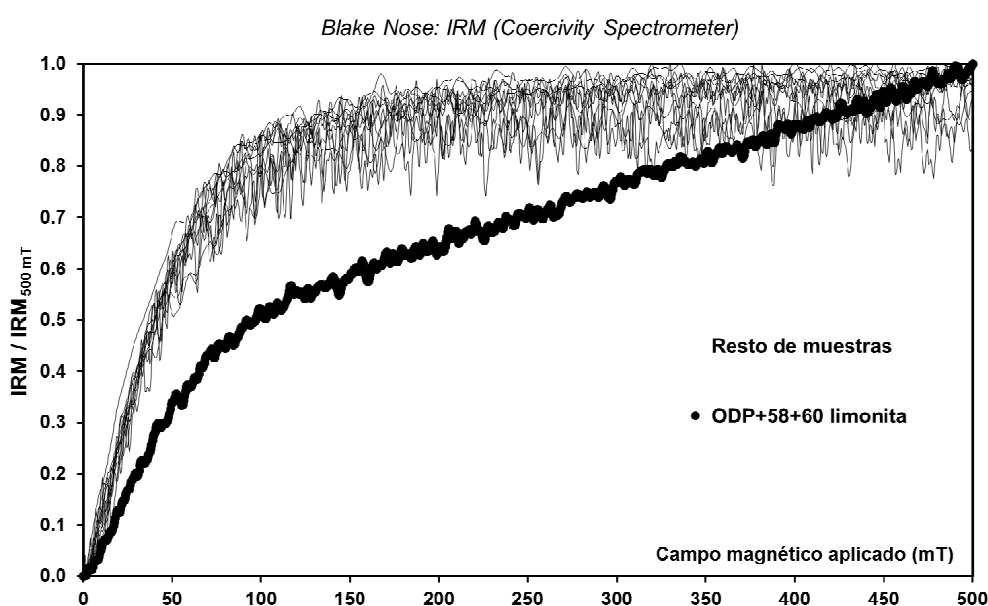


Figura 5.5.4. Curvas de adquisición de IRM de todas las muestras de Blake Nose. Las curvas son las de desimanación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas.

Además de una coercitividad de la remanencia mucho mayor, la capa limonítica presenta otra característica distintiva: su IRM experimenta una relajación apreciable en la parte del ciclo de IRM en que el campo aplicado disminuye desde 0.5 hasta 0 T. En la Figura 5.5.5 puede verse el ciclo completo de IRM y una ampliación de su parte de relajación. Mientras que para el resto de muestras la relajación es prácticamente nula (dentro del margen de error), para la capa limonítica el parámetro de relajación de la IRM alcanza valores relativamente altos, con $\delta M = 17 \pm 1\%$. Esto indica que una fracción importante del material de alta coercitividad que controla el comportamiento de esta muestra se encuentra en estado superparamagnético para tiempos del orden de 6 minutos. Por tanto, se concluye que parte de este material tiene tamaños de grano/cristal muy finos.

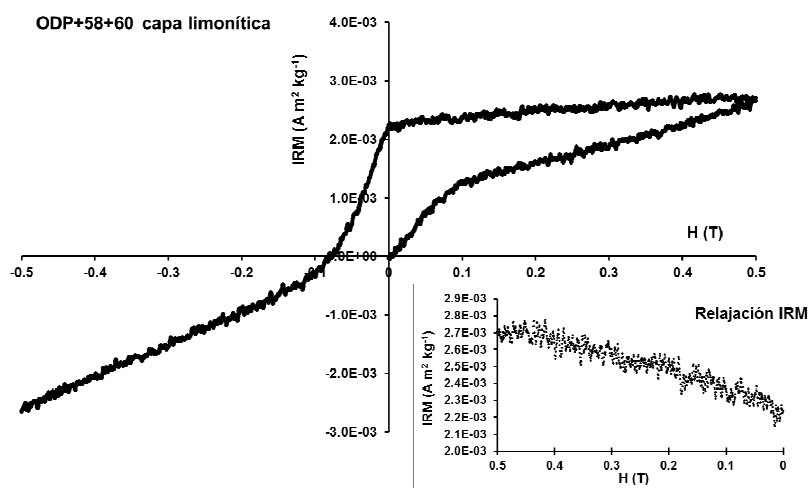


Figura 5.5.5. Ciclo completo de IRM de la capa limonítica de Blake Nose. Abajo a la derecha, parte del ciclo correspondiente a la relajación de la IRM (con el campo aplicado variando entre 0.5 y 0 T).

Ciclos de histéresis

En la Figura 5.5.6 se recogen los ciclos de histéresis de varias muestras representativas de Blake Nose, para todas las litologías. Los ciclos son muy ruidosos debido a la escasa fracción ferromagnética. Se puede apreciar que el ciclo de la capa limonítica presenta una coercitividad mucho mayor que el resto de muestras y además su ciclo no es cerrado, el espectro de coercitividades está desplazado hacia campos muy altos.

Todos los ciclos se han corregido del efecto de la abundante fracción paramagnética, que domina en todas las muestras. La corrección se ha efectuado en todos los casos ajustando a una recta a partir de 250 mT. Una vez corregidos, se han calculado los parámetros de histéresis. La Figura 5.5.7 recoge un diagrama de Day para todas las muestras de Blake Nose. Las muestras se distribuyen a lo largo de las curvas de mezcla SD+MD, con alguna muestra desplazada hacia la región SD y otras muestras, especialmente de la capa esferulítica, desplazadas claramente hacia la región MD. Esta tendencia parece implicar que la capa esferulítica presenta en general mayores tamaños de grano de la fracción ferromagnética, lo que es coherente con el hecho de que dicha capa ha sido redepositada pendiente abajo desde zonas más someras. Es esperable que la fracción detrítica mezclada con las esférulas y arrastrada junto con ellas talud abajo tenga tamaños de grano mayores que la fracción detrítica de sedimentos pelágicos que se encuentren menos retrabajados o *in situ*, pues aquella corresponde a ambientes más cercanos a la costa y por tanto a la fuente de terrígenos. Algunas muestras aparecen además desplazadas hacia abajo en el diagrama, indicando quizá la presencia de una fracción superparamagnética.

La muestra de la capa limonítica aparece claramente desplazada hacia arriba y a la derecha de la zona de curvas SD+MD. Esto, junto con los altos valores de coercitividad y coercitividad de la remanencia, indica que el mineral de alta coercitividad que domina su comportamiento es muy probablemente goethita (compárese con la región cubierta típicamente por muestras de goethita en la Figura 3.6). El desplazamiento hacia la derecha de algunas otras muestras también podría indicar la presencia de goethita en ellas (recordemos que todas las muestras presentan una pequeña contribución de alta coercitividad).

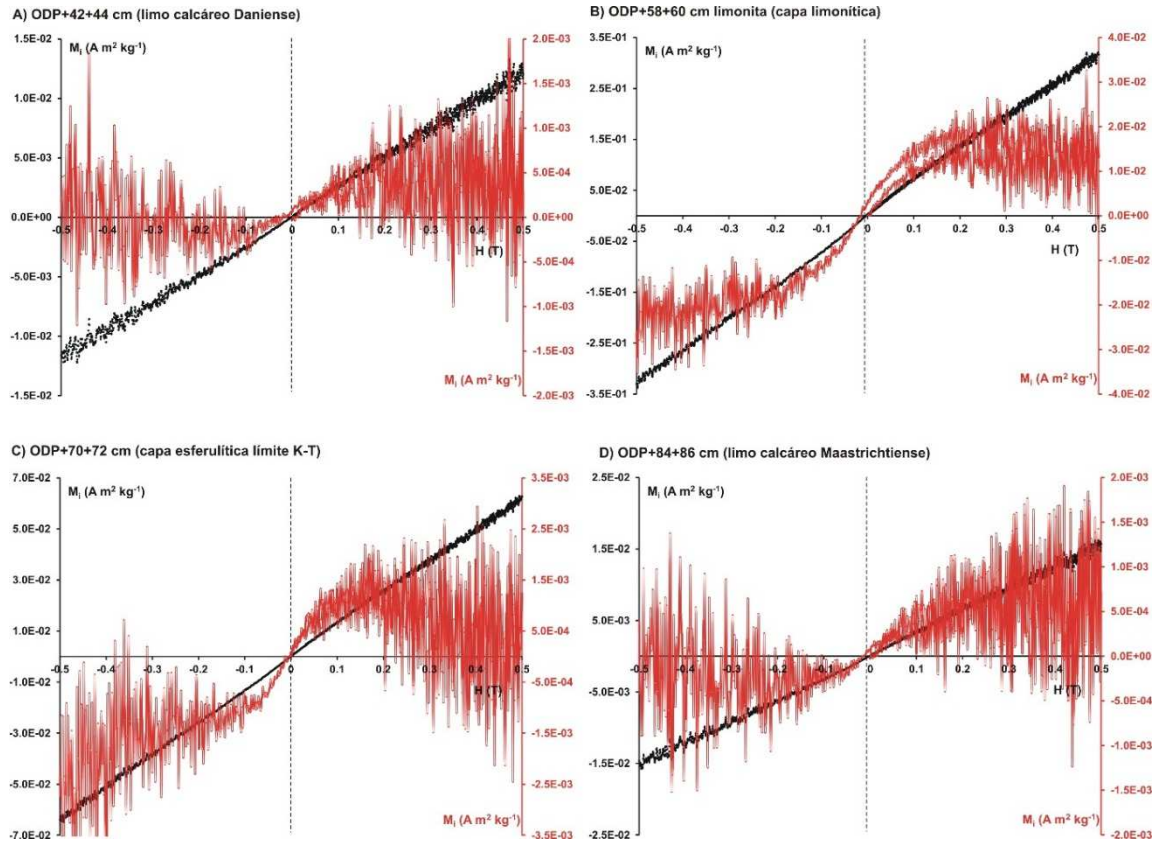


Figura 5.5.6. Ciclos de histéresis para varias muestras representativas de Blake Nose. En negro, los datos en bruto. En rojo, los ciclos corregidos por fracción paramagnética.

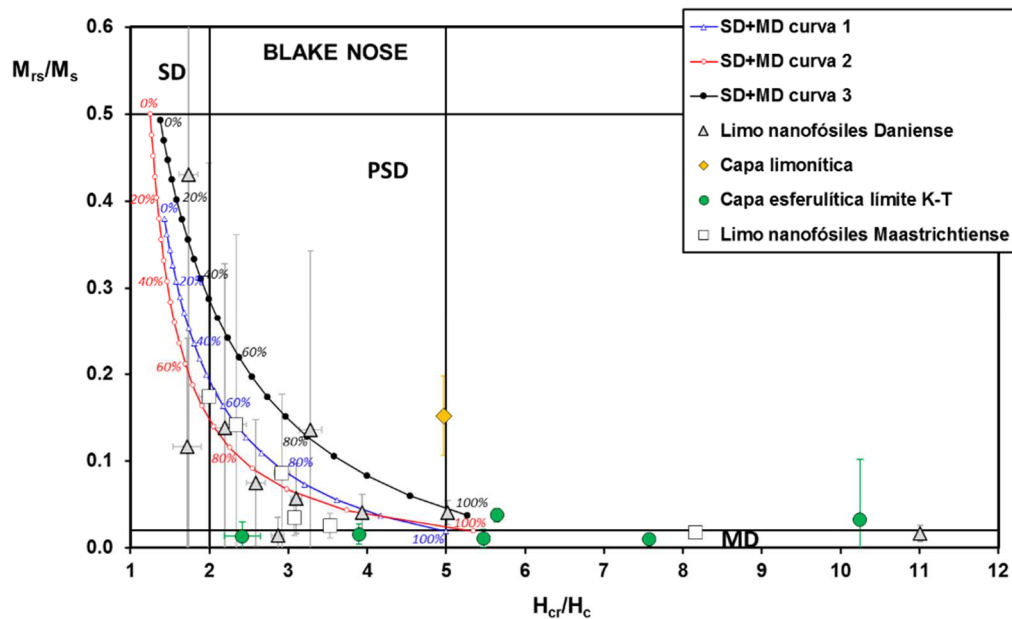


Figura 5.5.7. Diagrama de Day para las muestras de Blake Nose. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son las de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnético para varias muestras de Blake Nose. Los resultados aparecen en la Figura 5.5.8. De la capa limonítica se midieron dos muestras distintas, ambas con un campo externo de 1 T pero una de ellas con la balanza de Curie del Laboratorio de Paleomagnetismo del ETH de Zürich y otra con la VFTB del Laboratorio de Paleomagnetismo de la UCM en Madrid. Para ambas se obtuvieron los mismos resultados.

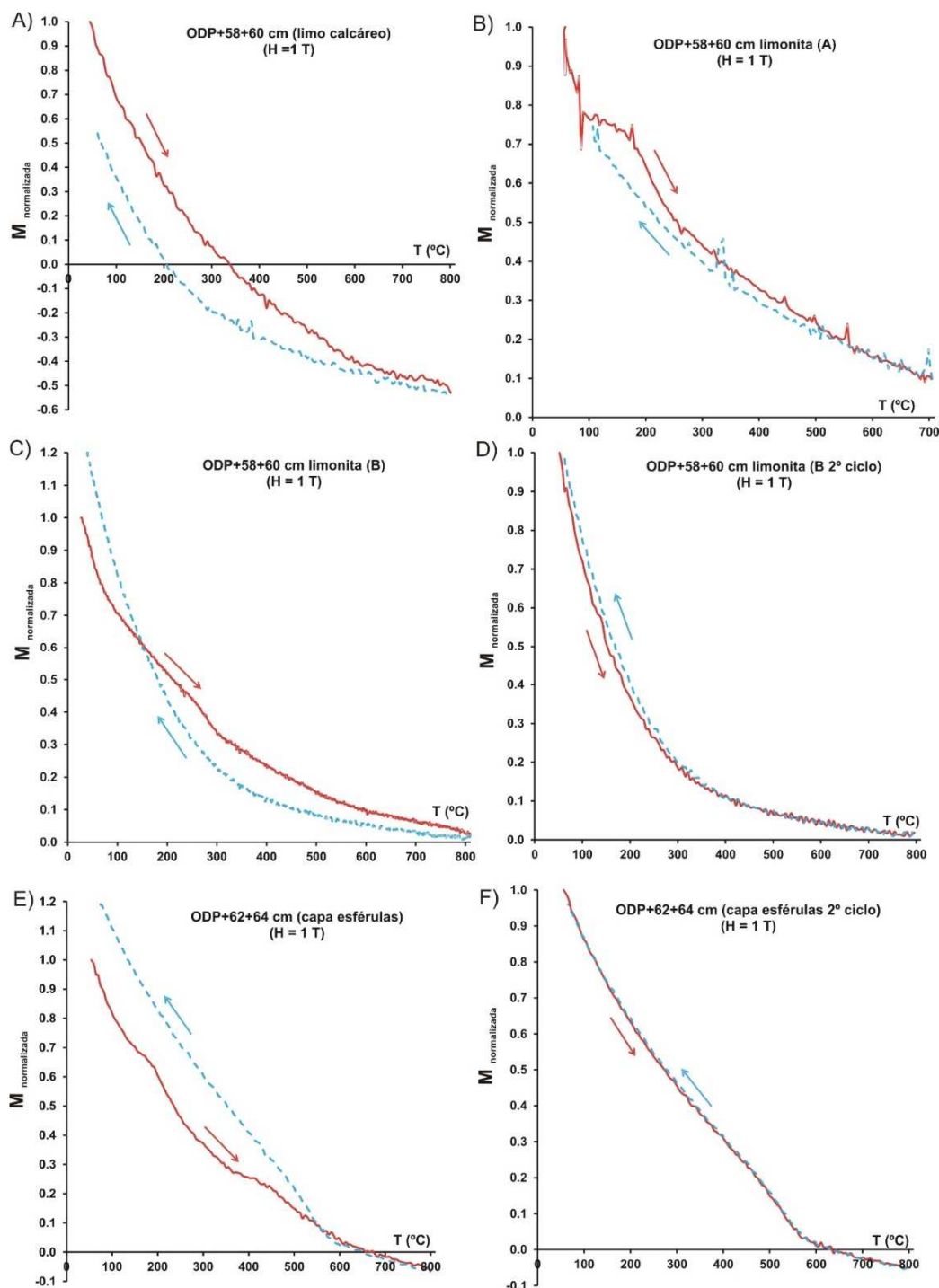


Figura 5.5.8. Ciclos termomagnéticos para muestras de Blake Nose. A) Muestra ODP+58+60 cm de limo calcáreo de nanofósiles del Daniense ($H = 1$ T; 40 K/min). B) Muestra de la capa limonítica ($H = 1$ T; balanza de Curie del Laboratorio de Paleomagnetismo del ETH-Zürich). C) Una segunda muestra de la capa limonítica ($H = 1$ T; 40 K/min; VFTB del Laboratorio de Paleomagnetismo de la UCM). D) Segundo ciclo para la muestra de C) ($H = 1$ T; 40 K/min). E) Muestra de la capa de esférulas del límite K-T ($H = 1$ T; 40 K/min). F) Segundo ciclo para la muestra de E) ($H = 1$ T; 40 K/min).

La muestra de limo calcáreo de nanofósiles del Daniense (ODP+58+60 cm), situada justo encima de la capa limonítica, tiene un comportamiento dominado por las fracciones paramagnética y diamagnética, sin ninguna evidencia de material ferromagnético en el ciclo termomagnético. Esto es coherente con sus bajos valores de susceptibilidad. La capa limonítica, aunque también con una importante contribución paramagnética, tiene una curva de calentamiento con caídas fuertes por debajo de 80-100° C y entre 200 y 300° C. Esto indica la presencia de goethita, que al ser calentada se transforma en hematites secundaria, y quizá pequeñas cantidades de otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. Ni la curva de enfriamiento ni el segundo ciclo termomagnético presenta las caídas en 680° C que serían esperables para esta hematites secundaria. Sin embargo, sí presentan un descenso más acusado de la imanación por debajo de 200-300° C, lo que podría deberse a que la hematites secundaria generada durante el calentamiento es de grano muy fino y tiene un grado elevado de sustitución catiónica (ver Apéndice A.2).

El comportamiento de la muestra de la capa de esférulas del límite K-T (ODP+62+64 cm) es parecido al de la capa limonítica, con caídas de la imanación por debajo de 100-120° C y entre 200 y 300° C, probablemente debidas a goethita. También aparece una pequeña caída por debajo de 600° C, muy posiblemente debidas a magnetitas o titanomagnetitas. Por encima de ~650° C predomina la fracción diamagnética y la imanación se hace negativa, tanto en el primer como en el segundo ciclo. El primer ciclo es irreversible, debido a la transformación de la goethita y quizá otras fases, mientras que el segundo es reversible, indicando que estas nuevas fases son estables. Las nuevas fases parecen ser magnetita o hematites con sustitución catiónica. De los ciclos termomagnéticos se deduce por tanto que la capa limonítica está compuesta fundamentalmente por goethita, y que la contribución de alta coercitividad de las muestras de la capa de esférulas del límite K-T es también goethita. La fase de baja coercitividad de la capa de esférulas, evidente en las curvas de adquisición de IRM, parece ser magnetita o titanomagnetita.

Interpretación de los resultados y discusión

Los datos presentados indican que la única muestra con características magnéticas diferentes en Blake Nose es la correspondiente a la capa limonítica situada justo encima de la capa de esférulas del límite K-T. El mineral de alta coercitividad responsable de las características de esta capa es, claramente, la goethita. Parte de esta goethita presenta un comportamiento superparamagnético con tiempos de relajación del orden de minutos, lo que indica tamaños de grano pequeños (unas pocas decenas de nanómetros). Aparte de esta goethita (y quizá pequeñas cantidades de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, que contribuirían al comportamiento de la curva de calentamiento del ciclo termomagnético en 200-300° C), no se identifican más minerales ferromagnéticos en la capa limonítica. Tampoco se detecta ninguna fase magnética distintiva en las muestras de limos calcáreos ricos en arcilla del Daniense por encima de la capa limonítica, que es donde se encuentra el pico de abundancia de iridio (ver Capítulo 4), y por tanto son las más ricas en la fracción meteorítica. En estos materiales no hay evidencias magnéticas de las espinelas ricas en Mg, Ni, etc. de origen meteorítico que se detectan en la lámina de impacto de diversas secciones distales (Agost, Caravaca, Zumaya, El Kef), cuya firma magnética consiste en aumentos muy fuertes de susceptibilidad e IRM_{500mT} y bajas coercitividades de la remanencia. De aquí se concluye que estas espinelas o bien no están presentes en la sección o bien su concentración es tan baja que no es posible distinguir su contribución magnética.

El comportamiento de las muestras de la capa de esférulas del límite K-T es muy similar al del resto de materiales del testigo, tanto los limos calcáreos del Maastrichtiense terminal como los del Daniense basal. Todos ellos presentan dominancia de fases de baja coercitividad, con una pequeña contribución de alta coercitividad. A juzgar por los ciclos termomagnéticos, la contribución de alta coercitividad se debe a la

presencia de goethita, mientras que la de baja coercitividad se debe probablemente a magnetita o titanomagnetita. La única diferencia aparente entre la capa de esférulas y los limos calcáreos es un posible aumento del tamaño de grano de la fracción ferromagnética dominante. Esto parece coherente con el carácter retrabajado (pendiente abajo) de la capa de esférulas y podría ser indicio de que esta fase de baja coercitividad es de origen detrítico.

Durante el Maastrichtiense terminal, por tanto, en Blake Nose tendríamos una sedimentación pelágica tranquila en la parte más baja del talud continental, con una fracción ferromagnética probablemente controlada por el aporte detrítico de minerales tanto de baja coercitividad (magnetita, titanomagnetita) como un pequeño porcentaje de alta coercitividad (goethita). El impacto de Chicxulub sería responsable de la deposición súbita, en forma de flujo turbidítico, de una capa de esférulas vítreas de impacto mezcladas con material Maastrichtiense retrabajado y arrastrado desde ambientes más someros (y por tanto con tamaños de grano característicos mayores). Después se depositaría el material de impacto más fino y más enriquecido en la fracción meteorítica, justo por encima de la capa de esférulas. Según los datos de magnetismo de rocas, este material no incluye espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni o éstas se encuentran muy diluidas. El resto del Daniense estaría representado por un retorno a condiciones de sedimentación pelágicas tranquilas similares a las del Maastrichtiense terminal.

Con posterioridad, la diagénesis de la capa esferulítica habría transformado las esférulas vítreas en arcilla, ya sea en esmectitas ricas en Fe procedentes de los vídrios silicatados, ya sea en esmectitas ricas en Ca procedentes de los vidrios ricos en Ca (Martínez-Ruiz et al., 2001a). Esta diagénesis, que no parece haber alterado significativamente las propiedades magnéticas de la capa de esférulas (más allá de aumentar la importancia de la fracción arcillosa paramagnética y por tanto la susceptibilidad), sí habría sido responsable de la removilización parcial de diferentes elementos químicos, entre ellos el hierro, que habrían precipitado en diferentes horizontes según los valores de potencial redox característicos de cada uno de los compuestos (Martínez-Ruiz et al., 2001b). En el caso del Fe, se habría difundido en disolución en forma de Fe^{2+} hasta reprecipitar justo por encima de la capa de esférulas al encontrar un ambiente más rico en oxígeno y por tanto valores altos de Eh. Esta precipitación se produciría, como es habitual, en forma de oxihidróxidos de hierro, posiblemente de pobre cristalinidad al principio (tipo ferrihidrita), que habrían ido evolucionando con el tiempo a composiciones más estables y cristalinidades mayores (goethita; Cornell y Schwertmann, 2003), o quizá directamente en forma de goethita nanocristalina (Van der Zee et al., 2003) que habría ganado en cristalinidad con el paso del tiempo. Este mecanismo sería responsable de la formación de la capa limonítica de Blake Nose, que recordemos se encuentra empobrecida en iridio respecto a los materiales circundantes. Este empobrecimiento relativo en iridio indica que esta goethita probablemente no tiene un origen meteorítico (Martínez-Ruiz et al., 2001b). En el Capítulo 6 se discutirá extensamente sobre los posibles mecanismos de origen de las fases de alta coercitividad halladas en asociación con el límite K-T, incluida la goethita de Blake Nose.

5.6. MÉXICO

5.6.1. El Mimbral

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La Figura 5.6.1.1 recoge la variación estratigráfica de cuatro parámetros magnéticos para El Mimbral: la susceptibilidad magnética, la IRM_{500mT} , la coercitividad de la remanencia (H_{cr}) y el cociente S_{100mT} . Los valores numéricos aparecen en la Tabla A.1.15 del Apéndice A.1. Como se dijo en la descripción de la sección (apartado 4.2.15), la columna estratigráfica de El Mimbral es un compuesto de dos tramos muestreados en dos puntos separados del afloramiento (identificados aquí como MM1 y MM2, correspondientes aproximadamente a El Mimbral I y II de Keller et al., 1994b). Por eso en la Figura 5.6.1.1 se ha dibujado un pequeño hueco entre las litologías inferiores (MM1) y las superiores (MM2). Para realizar esta composición, las posiciones de las muestras de las litologías superiores se han recalculado situando (arbitrariamente) el techo de las areniscas 250 cm por encima de la base de la capa esferulítica (usándose esta base como nivel de referencia para las posiciones estratigráficas). Las Figuras 5.6.1.2 y 5.6.1.3 muestran ampliaciones centradas en las litologías superiores e inferiores, respectivamente.

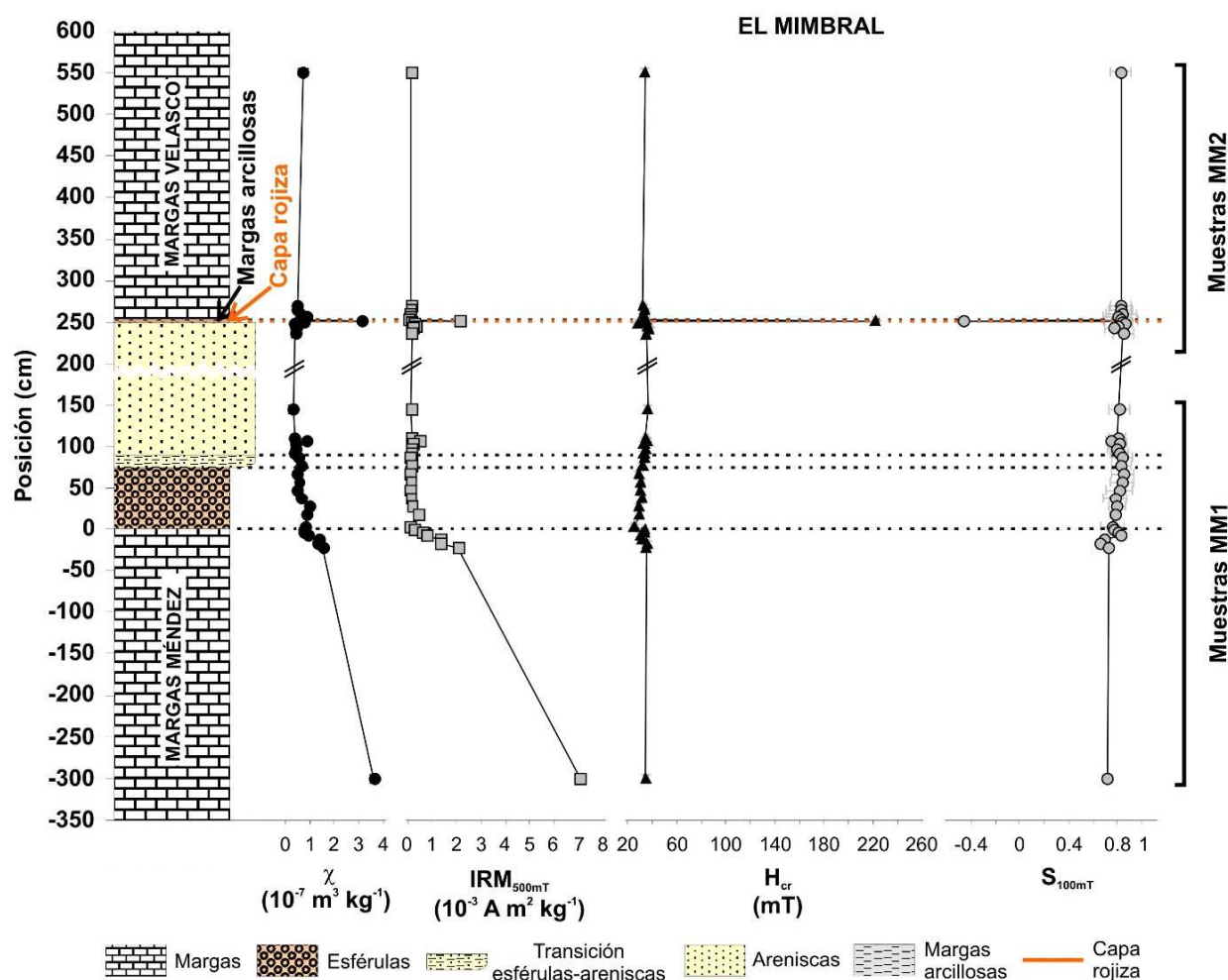


Figura 5.6.1.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de El Mimbral.

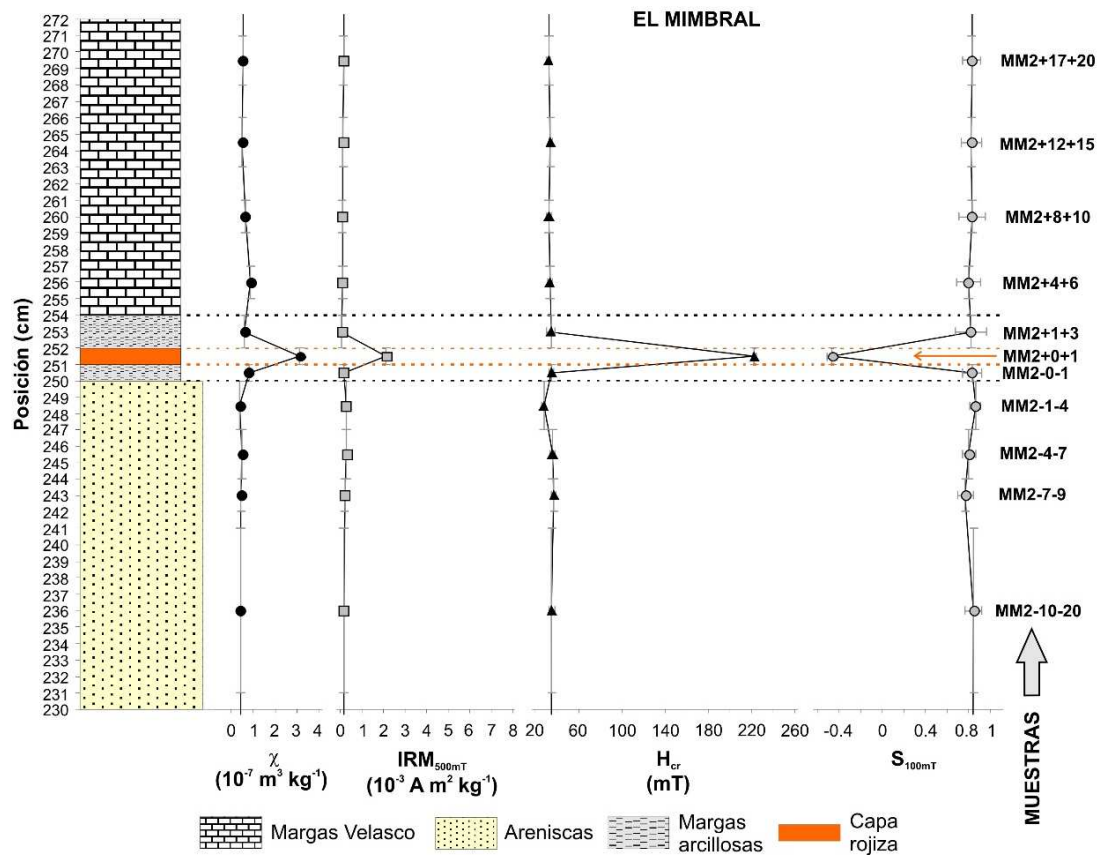


Figura 5.6.1.2. Ampliación centrada en las litologías superiores (areniscas superiores, margas arcillosas, capa rojiza y margas Velasco; muestras MM2).

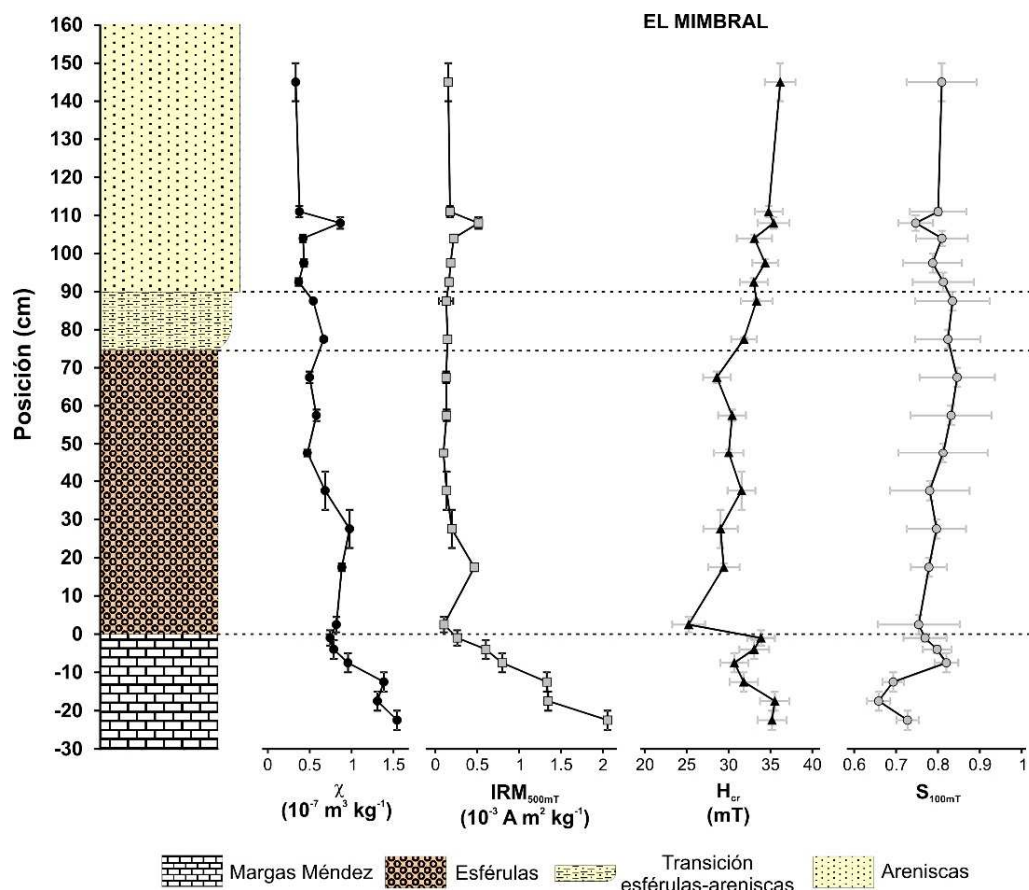


Figura 5.6.1.3. Ampliación centrada en las litologías inferiores (margas Méndez, esférulas, areniscas inferiores; muestras MM1).

Se observa claramente que la capa rojiza situada encima de las areniscas está asociada a un aumento relativamente importante de la susceptibilidad y la IRM_{500mT} , así como a valores muy altos de la coercitividad de la remanencia y muy bajos del cociente S_{100mT} (que incluso se hace negativo). Esto indica que dicha capa se encuentra muy enriquecida en material ferromagnético de alta o muy alta coercitividad. Los máximos valores de susceptibilidad e IRM no se encuentran, sin embargo, en esta capa, sino en las margas maastrichtienses, especialmente las situadas 3 m por debajo del límite K-T (ver Figura 5.6.1.1). No obstante, estos valores altos de susceptibilidad e IRM en las margas Méndez no están asociados a ningún cambio importante en la H_{cr} o el S_{100mT} , lo que indica que probablemente se deben a un aumento de la concentración de los minerales ferromagnéticos de baja coercitividad que dominan el comportamiento del resto de muestras, y no a la presencia de minerales de alta coercitividad como en el caso de la capa rojiza. El resto de litologías se comporta de forma parecida a las margas maastrichtienses, aunque con valores menores de susceptibilidad e IRM. Las fluctuaciones observadas son menores, detectándose pequeños picos en la susceptibilidad y la IRM tanto en la parte baja de la capa de esférulas como en la parte inferior de las areniscas (en torno a los 105 cm por encima del límite K-T). La capa de esférulas, constituida por material de origen terrestre excavado por el impacto de Chicxulub y alterado diagenéticamente, no presenta un comportamiento magnético especial.

Curvas de IRM

Se midieron curvas de adquisición de la IRM de todas las muestras de El Mimbral con el *Coercivity Spectrometer*, alcanzando campos máximos de 500 mT (Figura 5.6.1.4). También se midieron curvas de IRM con un imanador de pulsos para tres muestras seleccionadas, alcanzando campos máximos de 2.15 T (Figura 5.6.1.5); las muestras escogidas fueron la capa rojiza (MM2+0+1 cm) y las margas arcillosas situadas inmediatamente por debajo y por encima de ella (MM2-0-1 cm y MM2+1+3 cm, respectivamente). Observando los resultados de ambos experimentos se concluye que todas las muestras de El Mimbral, excepto la capa rojiza, tienen un comportamiento muy similar, con una IRM dominada por una fase de baja coercitividad que satura alrededor de los 100-150 mT y una pequeña contribución de alta coercitividad, que no llega a saturar a 500 mT, aproximándose a la saturación sólo por encima de 1.5 T, y que es responsable del aumento aproximadamente lineal de la IRM por encima de los 150 mT. Las diferencias entre las muestras parecen deberse simplemente a pequeñas variaciones en las proporciones relativas de estas contribuciones.

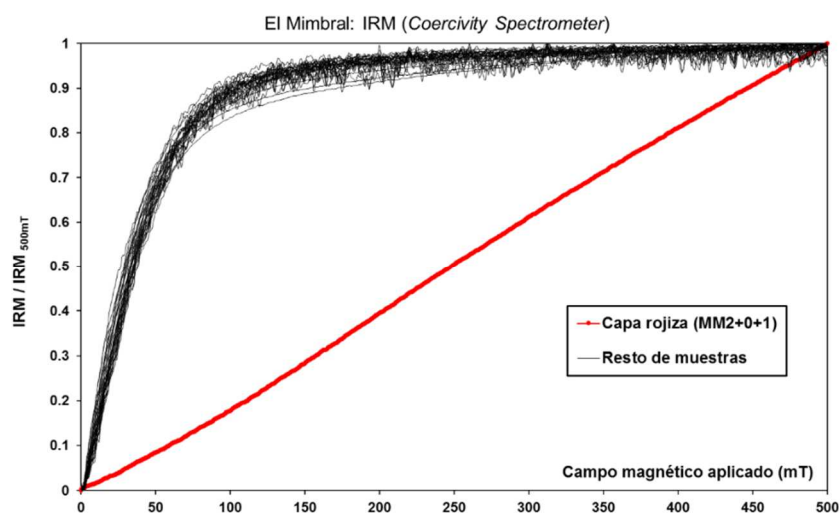


Figura 5.6.1.4. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM de todas las muestras de El Mimbral. Se trata de las curvas de desimanación DC (DC back-demagnetization) invertidas y normalizadas.

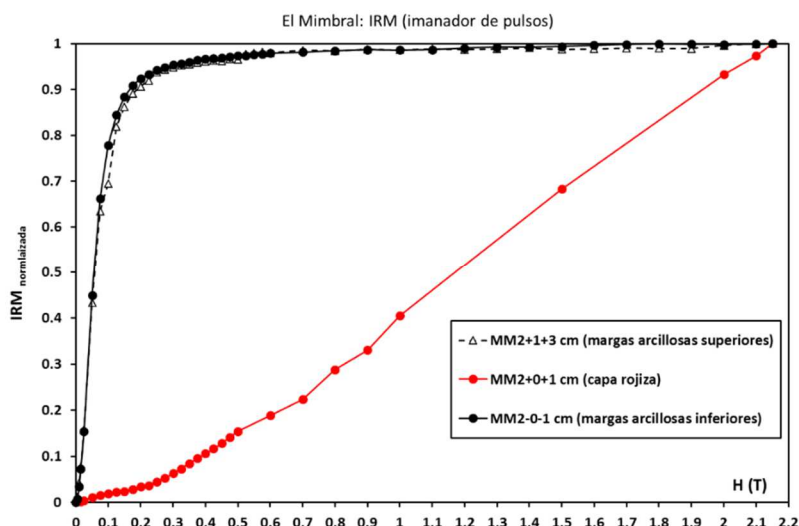


Figura 5.6.1.5. Curvas de adquisición de la IRM de tres muestras escogidas de El Mimbral; la imanación fue impartida con un imanador de pulsos y medida con un magnetómetro de muestra rotante JR5.

La única muestra con una curva de IRM claramente distinta es la de la capa rojiza, lo que es coherente con sus valores anormalmente altos de la H_{cr} . La IRM de esta muestra está dominada por una fase de alta o muy alta coercitividad: no satura ni a 500 mT ni a 2.15 T y aumenta de forma aproximadamente lineal en todo el rango de campos aplicados. Es evidente que su espectro de coercitividades de la remanencia se encuentra desplazado hacia campos muy elevados. Otra característica única de esta muestra es que su IRM experimenta un grado muy importante de relajación durante la parte del ciclo de remanencia en que el campo externo disminuye desde el valor máximo (500 mT con el *Coercivity Spectrometer*) hasta cero. Esta relajación, como puede observarse en la Figura 5.6.1.6, comienza en campos superiores a 400 mT. Cuantificándola mediante el parámetro δM , la capa rojiza presenta un valor muy elevado de $\delta M = 27.0 \pm 0.1\%$. La Figura 5.6.1.7 muestra la variación estratigráfica del parámetro δM para todas las muestras de El Mimbral. Puede apreciarse que los valores cercanos al 30% de la capa rojiza son únicos en la sección, aunque hay algunos horizontes que presentan valores de δM distinguibles de cero, llegando hasta el 2-5%: la parte inferior de las areniscas, la parte inferior de la capa de esférulas y las margas Méndez situadas 3 m por debajo del límite K-T.

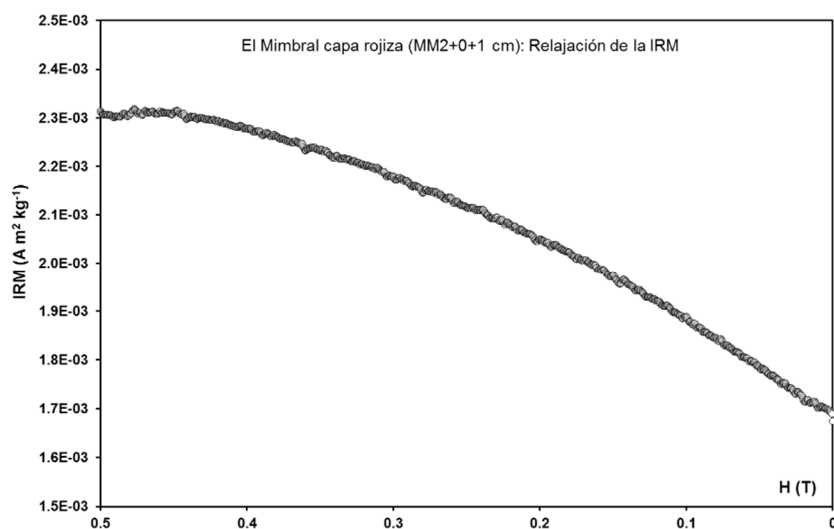


Figura 5.6.1.6. Tramo de relajación de la IRM de la muestra de la capa rojiza de El Mimbral (MM2+0+1).

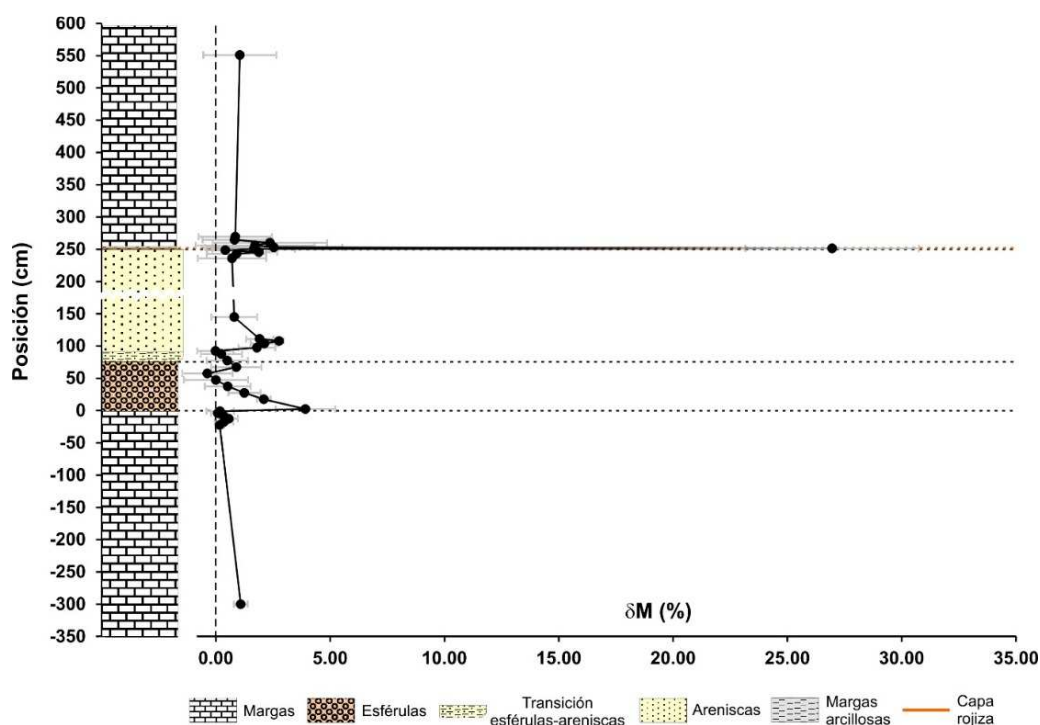


Figura 5.6.1.7. Variación estratigráfica del parámetro de relajación de la IRM (δM) para El Mimbral.

Esto indica que una buena parte del material de alta coercitividad presente en la capa rojiza se encuentra en estado superparamagnético con tiempos de relajación del orden de 6 minutos o menos (tiempo que tarda el *Coercivity Spectrometer* en medir la rama de relajación de la IRM, con la configuración experimental utilizada). También parece haber una fracción superparamagnética apreciable, aunque mucho menos abundante, en las capas inferiores del paquete de areniscas, en la parte inferior de la capa de esférulas y en las margas 3 m por debajo del límite K-T. El resto de muestras presenta valores de δM indistinguibles de cero (dentro del rango de error).

Desimanación térmica de la IRM

Para profundizar en la identificación de los minerales responsables del comportamiento magnético observado en la muestras de El Mimbral, se prepararon tres muestras a las que se impartió una IRM en tres ejes ortogonales que después se desimanó térmicamente (siguiendo el procedimiento diseñado por Lowrie, 1990). Para obtener muestras cilíndricas sólidas, el material original se disgregó levemente con un mortero de ágata manual, se mezcló homogéneamente con silicato sódico hidratado (*waterglass*) y se dejó secar a temperatura ambiente en el interior de cajitas cilíndricas de plástico que hicieron las veces de molde. Así se obtuvieron tres muestras cilíndricas de aproximadamente 1 cm de altura por 1 cm de diámetro, fácilmente orientables y estables frente a calentamientos a alta temperatura. Las tres muestras analizadas fueron las mismas que se usaron para obtener curvas de IRM hasta 2.15 T: la muestra de la capa rojiza (MM2+0+1 cm) y las margas arcillosas inmediatamente por encima y por debajo de ella (MM2+1+3 cm y MM2-0-1 cm, respectivamente). Los campos aplicados en cada uno de los tres ejes ortogonales fueron 2.2 T, 0.3 T y 0.1 T. Los resultados del experimento de desimanación térmica se recogen en la Figura 5.6.1.8.

Las dos muestras de margas arcillosas (Figura 5.6.8A y C) tienen un comportamiento muy similar entre sí: la IRM, baja en términos absolutos, está dominada por el eje de 0.1 T, presentando la caída más importante justo por debajo de 600° C, aunque también se aprecia una caída menor en 675-700° C. La imanación en los otros dos ejes es mucho menor y está afectada por mayor ruido. Todo esto indica que la

mineralogía magnética de estas dos muestras se halla dominada por minerales de baja coercitividad con temperaturas de desbloqueo por debajo de 600° C, muy probablemente magnetitas y/o titanomagnetitas. También parece existir una pequeña contribución de hematites, con temperaturas de desbloqueo de ~675° C. Estos resultados son coherentes con lo deducido de las curvas de adquisición de la IRM. En ambas muestras a partir de 400° C la susceptibilidad magnética empieza a aumentar (Figura 5.6.1.8D), indicando la creación de nuevo material ferromagnético durante el calentamiento.

La muestra de la capa rojiza se comporta de modo muy distinto. Su IRM, mucho mayor, está completamente dominada por el eje de 2.2 T, presentándose en los otros dos ejes imanaciones prácticamente nulas. El eje de 2.2 T presenta dos caídas muy bien definidas y de similar importancia relativa: una primera por debajo de 75° C y otra entre 600 y 700° C. Aparece también otra caída, menor, en 300-350° C. Esto indica que la muestra se encuentra dominada por la presencia de dos fases de alta coercitividad: goethita, responsable de las caídas en 75° C (temperatura de Curie/desbloqueo) y en 300-350° C (des-hidroxilación a hematites); y hematites, responsable de la caída en 600-700° C (temperatura de Curie/desbloqueo). Puesto que durante el experimento las muestras se enfrían en campo nulo tras cada paso de calentamiento, se puede concluir sin ambigüedad que ambas fases son originales, ya que la hematites generada a partir de la goethita durante el calentamiento no contribuye a la IRM. Las bajas temperaturas de desbloqueo observadas para la goethita (por debajo de 75° C, mientras que su temperatura de Curie máxima es de 120° C) parecen apuntar a un elevado grado de sustitución catiónica o impurezas en su estructura cristalina, factor que como es sabido disminuye apreciablemente su temperatura de Curie (Dunlop y Özdemir, 1997).

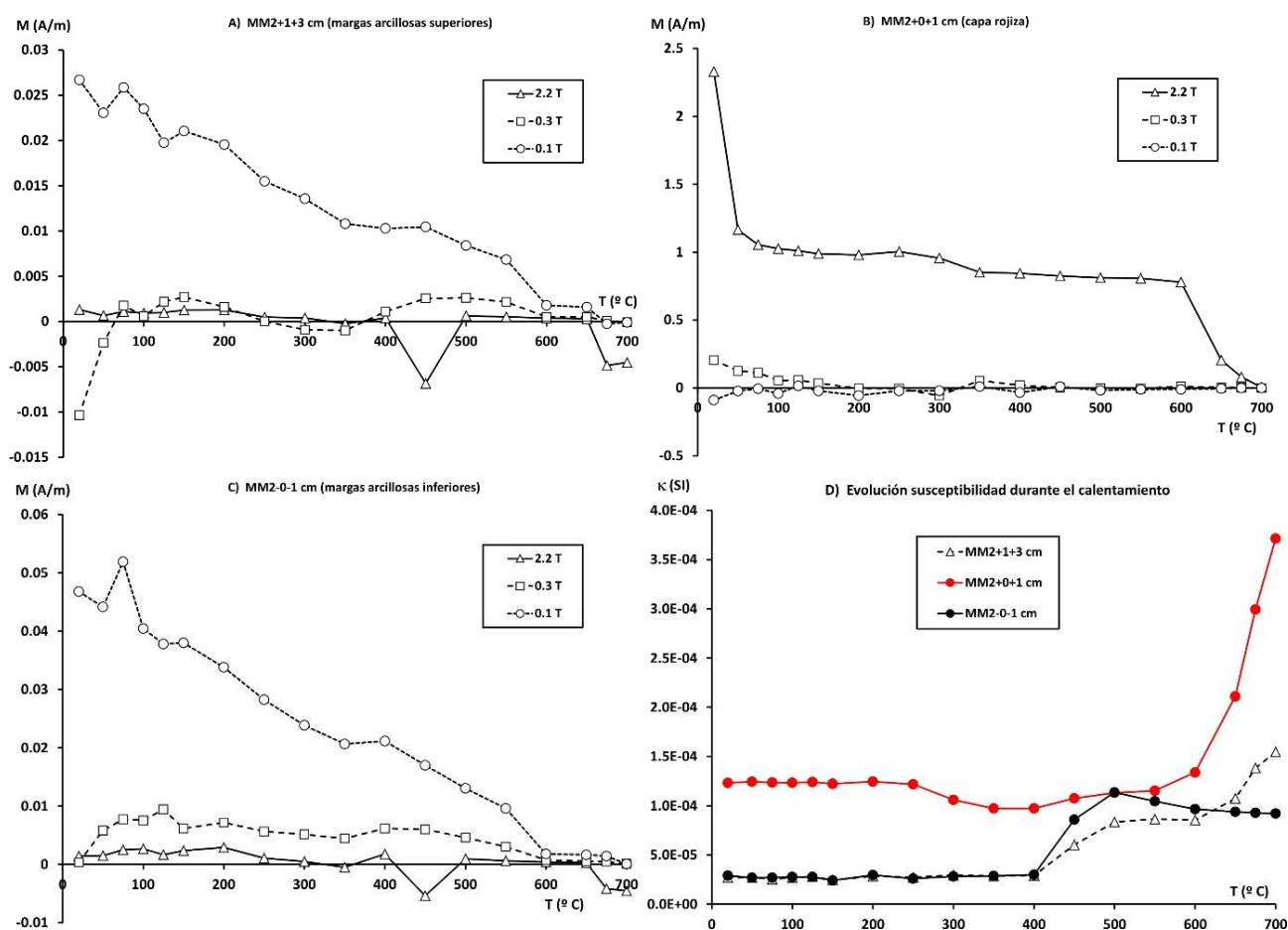


Figura 5.6.1.8. Desimanación térmica de la IRM impartida en tres ejes ortogonales para tres muestras escogidas de El Mimbrel (A, B y C). Evolución de la susceptibilidad magnética tras cada paso de calentamiento (D).

Ciclos de histéresis

Se midieron ciclos de histéresis para todas las muestras con el *Coercivity Spectrometer*, alcanzando campos máximos de 500 mT. La Figura 5.6.1.9 muestra varios ejemplos representativos. A pesar del elevado nivel de ruido para la mayoría de las muestras, se pudo efectuar una corrección por fracción paramagnética, ajustando los ciclos a una recta por encima de 250 mT.

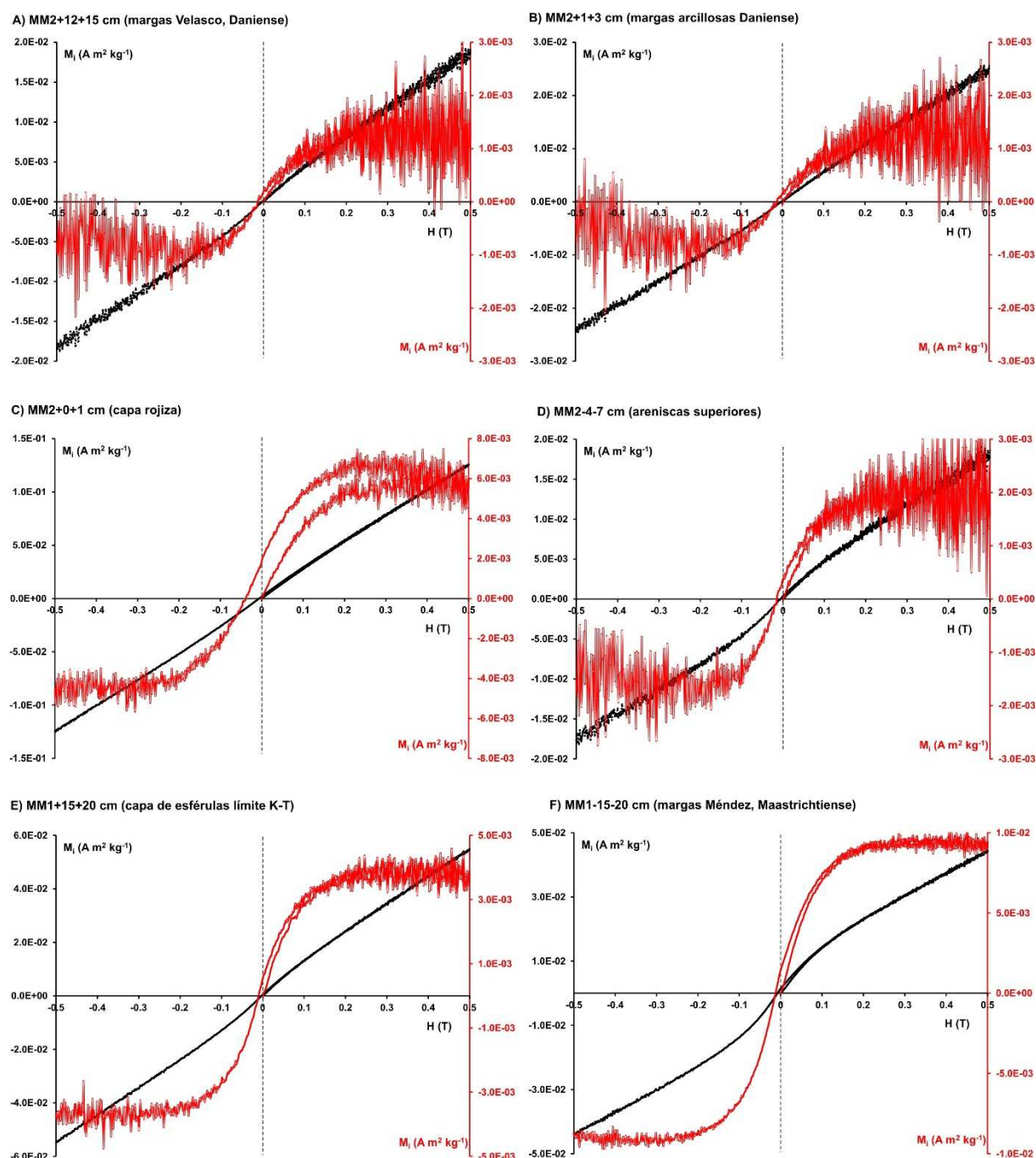


Figura 5.6.1.9. Ciclos de histéresis brutos (negro) y corregidos por la parte paramagnética (rojo) de un conjunto representativo de muestras de El Mimbrol.

Como se puede observar, todos los ciclos son estrechos y están dominados por una fase de baja coercitividad, salvo la capa rojiza, que presenta un ciclo muy ancho (elevada H_c) que no cierra a campos altos (la imanación no satura dentro del rango de campos accesible al experimento). A partir de los ciclos

corregidos se estimaron los parámetros de histéresis (H_c y M_s), que se utilizaron, junto con los parámetros de remanencia (H_{cr} y M_{rs}) para dibujar un diagrama de Day de las muestras (Figura 5.6.1.10).

Todas las muestra de El Mimbrel, salvo la capa rojiza, caen en la región PSD del diagrama de Day, distribuidas a lo largo de las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita de Dunlop (2002), lo cual indica que su mineralogía magnética está probablemente dominada por minerales de tipo magnetita/titanomagnetita con tamaños de grano/cristal variables. De modo muy interesante, se observa que las muestras de margas Méndez, margas Velasco, de la parte superior de las areniscas y de las margas arcillosas del principio del Daniense caen todas hacia la izquierda del conjunto, más próximas al extremo SD de las curvas, mientras que las areniscas inferiores y sobre todo las esférulas aparecen desplazadas hacia la derecha y abajo, más próximas al extremo MD de las curvas. Esto indica mayores tamaños de grano/cristal en las muestras procedentes de las areniscas inferiores y sobre todo de la capa de esférulas, lo cual es coherente con una mayor presencia de material de grano grueso arrastrado desde zonas más cercanas al margen continental tanto en la capa de esférulas como en la parte inferior de las areniscas. Este resultado está de acuerdo con la interpretación de estas unidades expuesta en la descripción de la sección (Capítulo 4, apartado 4.2.15), según la cual tanto la capa de esférulas como las areniscas son un depósito de materiales alóctonos generados durante el impacto meteorítico (esférulas) y durante el colapso de los sedimentos de los márgenes continentales (areniscas), que habrían sido arrastrados mar adentro en forma de corrientes de turbidez y flujos sedimentarios de gravedad. Las areniscas superiores y las margas arcillosas corresponderían a un ambiente sedimentario de energía decreciente y por tanto a materiales con menores tamaños de grano, según nuestros resultados similares a los de los sedimentos depositados durante el Maastrichtiense terminal (margas Méndez) y el Daniense basal (margas Velasco).

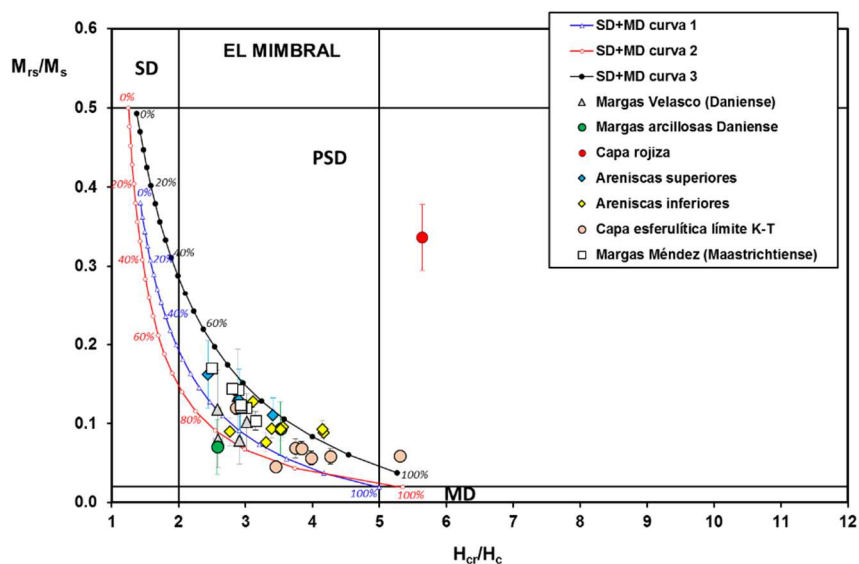


Figura 5.6.1.10. Diagrama de Day para las muestras de El Mimbrel, separadas por litologías. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD son las de Dunlop (2002). Las dos muestras de la zona de transición esférulas-areniscas inferiores se han incluido dentro del conjunto de las areniscas inferiores.

La muestra de la capa rojiza aparece muy desplazada hacia la derecha y arriba en el diagrama de Day, situándose en la región donde caen típicamente muestras diversas ricas en goethita (Peters y Dekkers, 2003; ver su compilación de datos en la Figura 3.6). Según Dunlop (2002), la presencia de material superparamagnético también desplaza la posición de las muestras hacia la derecha, pudiendo alcanzar valores muy elevados de H_{cr}/H_c . Una composición muy rica en goethita y un elevado porcentaje de material superparamagnético explicarían por tanto el desplazamiento de la capa rojiza hacia la derecha en

el diagrama de Day. No obstante, Thompson y Oldfield (1986) indican que la presencia de fracciones superparamagnéticas importantes tiende a desplazar las muestras hacia abajo en el diagrama de Day (hacia valores bajos de M_{rs}/M_s), no hacia la derecha, algo que en este trabajo se ha observado para otras secciones. Según esto, la posición de la capa rojiza quedaría explicada simplemente por la elevada proporción de goethita en la muestra.

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnéticos para 5 muestras escogidas de El Mimbral. En todos los casos la tasa de calentamiento/enfriamiento fue de 40 K/min, la temperatura máxima alcanzada fue 700° C y el campo magnético externo aplicado fue 70 mT, excepto para la muestra MM2+0+1 cm (capa rojiza) en que se utilizó un campo de 140 mT y en los duplicados de las muestras MM2+0+1 cm y MM1+35+40 cm (esférulas), en las que se midieron ciclos adicionales bajo un campo de 1 T y alcanzando temperaturas de 800° C. En estos duplicados se midió también un segundo ciclo termomagnético para comprobar si las fases creadas durante los primeros calentamientos eran estables frente a calentamientos sucesivos. Los resultados de los experimentos pueden verse en las Figuras 5.6.1.11 (muestras MM2) y 5.6.1.12 (muestra MM1).

Las muestras de las margas arcillosas del Daniense basal (MM2+1+3 cm y MM2-0-1 cm, Figura 5.6.1.11A y E) y de las areniscas superiores (MM2-4-7 cm, Figura 5.6.1.11F) son parecidas entre sí, con una elevada importancia relativa de las fases paramagnéticas, que hacen que las caídas en la imanación sean paulatinas, y con caídas parciales en torno a 550-600° C. Sus ciclos son, además, reversibles. Estas características indican una baja proporción de ferromagnéticos y que los minerales principales son magnetitas o titanomagnetitas, lo que está de acuerdo con el resto de resultados. La muestra de la capa de esférulas (MM1+35+40 cm, Figura 5.6.1.12A, B y C) se comporta del mismo modo, siendo la contribución paramagnética más evidente en los ciclos medidos con un campo de 1 T, lo cual era esperable.

La capa rojiza (MM2+0+1 cm, Figura 5.6.1.11B, C y D) se comporta de modo muy distinto. Las curvas de calentamiento presentan caídas importantes por debajo de 75° C y en 300-340° C que se deben a la presencia de goethita. También aparecen caídas en 600-650° C, debidas a hematites. Parte de esta hematites debe ser original (según los resultados de la desimanación térmica de la IRM) y parte debe proceder de la des-hidroxilación de la goethita durante el calentamiento, responsable de la caída en 300-340° C. Esto es coherente con el resto de resultados. Las curvas de enfriamiento de la capa rojiza presentan dos fases: hematites, que produce caídas en 600-650° C; y otra fase responsable de la mayor pendiente de las curvas por debajo de 200-250° C. Esta fase es estable frente a calentamientos sucesivos (sigue presente en el segundo ciclo termomagnético de la Figura 5.6.1.11D, que además es reversible) y es de alta coercitividad (su importancia relativa es mayor en el ciclo medido con un campo de 1 T que en el obtenido con 140 mT). Al igual que en otras secciones, donde las curvas de enfriamiento revelaron la creación de una fase muy similar (ver por ejemplo los resultados para la sección de Agost, apartado 5.1.1), y al igual que se observa en diversas muestras en el Apéndice A.2 (donde también se generaba una fase similar durante el calentamiento), lo más plausible es que esta nueva fase, responsable de caídas en la imanación por debajo de 200-250° C, sea una población de hematites de grano fino con un grado importante de sustitución catiónica. Esta fase es también muy parecida a la que según Moskowitz y Hargraves (1984) se forma por calentamiento a partir de muestras de nontronita, y es también similar a la que según McIntosh et al. (2007) aparece en un conjunto diverso de materiales arqueológicos europeos (hornos para cocción de cerámica, ladrillos), fabricados todos a partir de materiales arcillosos calentados repetidamente hasta temperaturas relativamente altas.

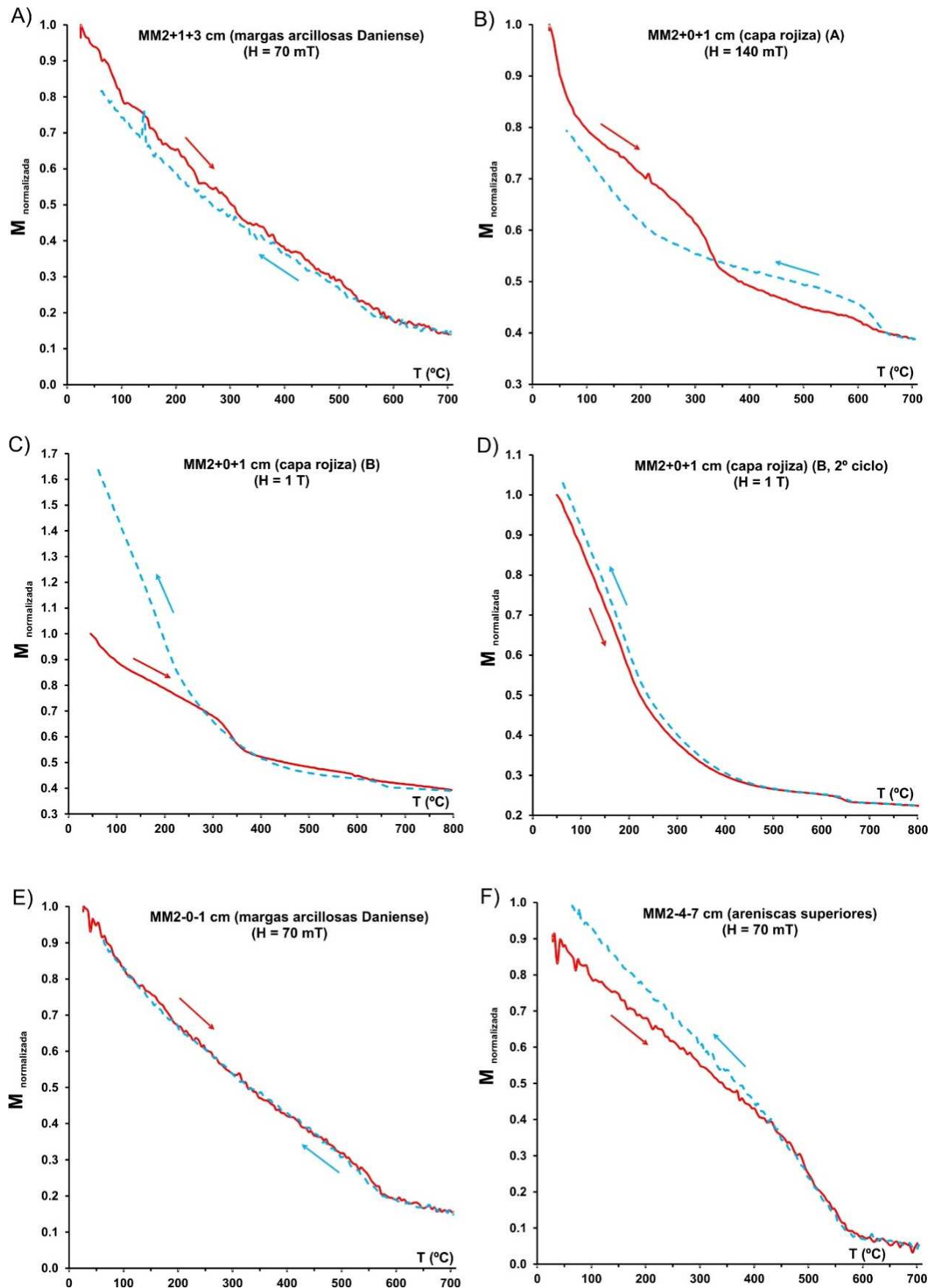


Figura 5.6.1.11. Ciclos termomagnéticos para las litologías superiores de El Mimbral (MM1). A) MM2+1+3 cm, margas arcillosas del Daniense basal, $H=70$ mT. B) MM2+0+1 cm, capa rojiza, $H=140$ mT. C) MM2+0+1 cm, $H=1$ T. D) MM2+0+1 cm, $H=1$ T, 2° ciclo. E) MM2-0-1 cm, margas arcillosas, $H=70$ mT. F) MM2-4-7 cm, areniscas superiores, $H=70$ mT.

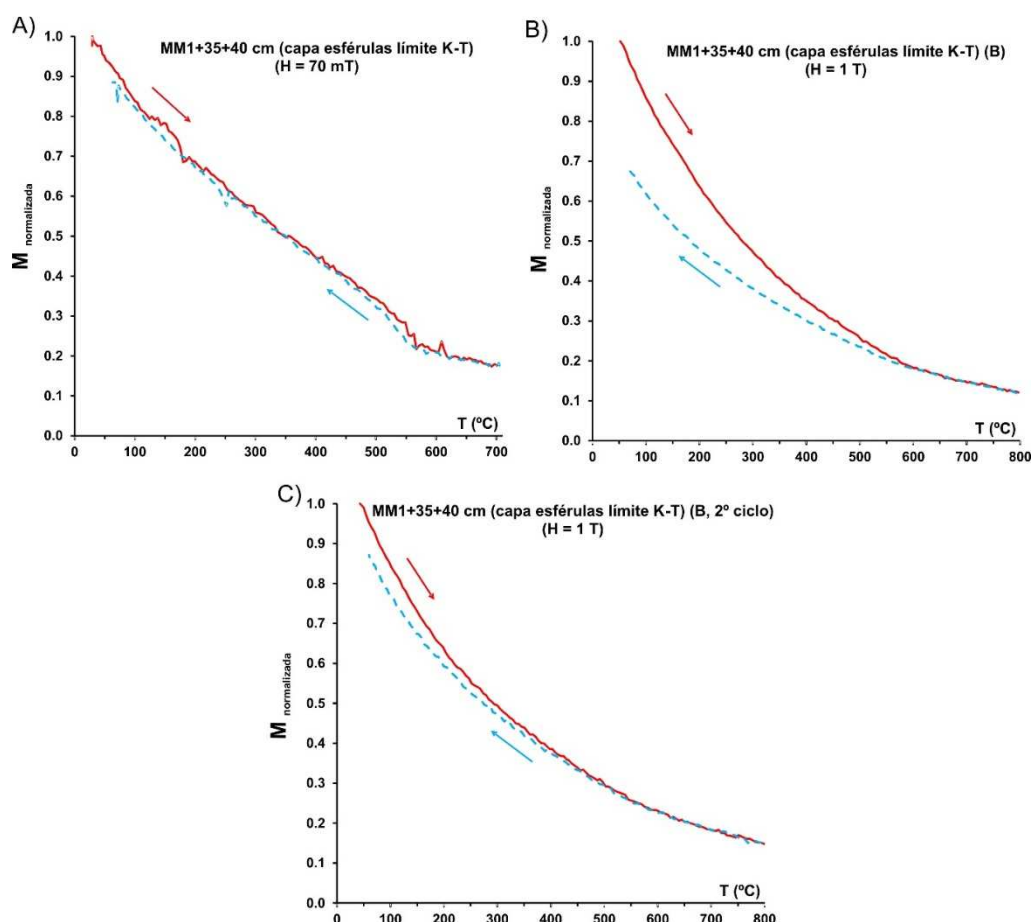


Figura 5.6.1.12. Ciclos termomagnéticos para la muestra de la capa de esférulas del límite K-T MM1+35+40 cm. A) Ciclo medido con $H=70$ mT. B) Ciclo medido con $H=1$ T. C) 2º ciclo de calentamiento/enfriamiento medido con $H=1$ T.

Experimentos a bajas temperaturas

Una muestra de la capa rojiza de El Mimbral (MM2+0+1 cm) se utilizó para realizar dos experimentos sucesivos a baja temperatura. En el primer experimento, la muestra fue enfriada hasta 5 K en campo magnético nulo. Una vez a 5 K, se midió un semiciclo de histéresis, alcanzando un campo máximo de 5 T. El resultado puede verse en la Figura 5.6.1.13A. Tras medir este semiciclo, la muestra adquirió una IRM a 5 K, denominada aquí SIRM. A continuación se procedió a calentar la muestra en campo nulo hasta alcanzar la temperatura ambiente (~ 300 K), monitorizando la evolución de su imanación remanente durante el calentamiento. El resultado de esta segunda parte del experimento puede verse en la Figura 5.6.1.13B.

Según el semiciclo de histéresis, la fase ferromagnética dominante es efectivamente de muy alta coercitividad, pues el ciclo no parece cerrar hasta alcanzar los 4 T. En el segundo experimento no se observa la presencia de ninguna transición ferromagnética específica, sino que la SIRM disminuye progresivamente y de forma aproximadamente lineal en todo el rango de temperaturas (la caída exponencial por debajo de 20 K es típica de la fracción paramagnética). Este comportamiento es compatible con la presencia de goethita superparamagnética: a baja temperatura hasta los cristales más finos presentan comportamiento ferromagnético y su imanación está bloqueada, pero al aumentar la temperatura el tiempo de relajación de la IRM de los cristales empieza a disminuir y su IRM se va desbloqueando y relajando progresivamente (en orden inverso a su tamaño), disminuyendo por tanto la IRM.

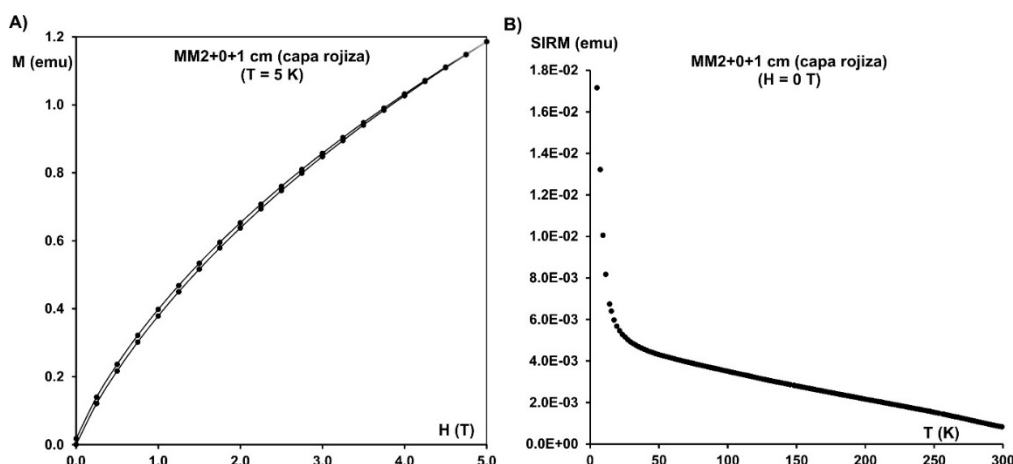


Figura 5.6.1.13. Semiciclo de histéresis medido a 5 K (A) y desimanación térmica de la SIRM adquirida a 5 K (B) para la capa rojiza de El Mimbral.

Geoquímica: iridio y otros elementos del grupo del platino (PGE)

Como se mencionó en el apartado de descripción de la sección (apartado 4.2.15), los datos de distintos trabajos previamente publicados acerca de la abundancia de iridio en El Mimbral son contradictorios entre sí. Por eso se decidió realizar medidas de abundancia de iridio y otros elementos del grupo del platino en varias muestras seleccionadas de El Mimbral, con el objetivo específico de resolver el estatus de la capa rojiza situada sobre el paquete de areniscas. Las muestras seleccionadas fueron enviadas a GeoLabs (*Geoscience Laboratories, Ministry of Northern Development and Mines, Sudbury, Canadá*), laboratorio certificado que realiza este tipo de medidas de modo comercial (ver el Capítulo 3 de Metodología).

Se seleccionaron 8 muestras de las litologías superiores (MM2) cubriendo todo el rango estratigráfico interesante. Además, se eligieron también 3 muestras de las litologías inferiores (MM1), para comprobar la posible importancia de la fracción meteorítica en la capa de esférulas del límite K-T. Los resultados numéricos de las medidas aparecen en la Tabla 5.6.1.1, donde se recogen también los límites de detección y los errores asociados a las medidas (que dependen de la concentración de los elementos en cada muestra). En la Figura 5.6.1.14 se ha representado la variación estratigráfica de todos estos elementos para las litologías superiores, mientras que la Figura 5.6.1.15 presenta solamente la variación de la abundancia de iridio, que es el principal trazador de la presencia de material meteorítico.

Observando estos datos se hace evidente que la capa rojiza se encuentra enriquecida en algunos elementos siderófilos como el platino (Pt) o el oro (Au), cuyos máximos están en dicha capa, pero que en el resto de elementos, incluyendo el iridio, el máximo no se encuentra en esta capa, sino unos cm por encima, en las primeras margas Velasco. Los valores de abundancia de iridio en la capa rojiza son mayores que los valores de fondo, al igual que sucede en las margas arcillosas y en los primeros decímetros de margas Velasco, lo que indica una cierta contribución meteorítica, pero estos datos permiten concluir que la capa rojiza no es equivalente a la lámina de impacto de las secciones distales al cráter de Chicxulub. La mayor proporción de material meteorítico no se halla en ella, sino en el material situado por encima de ella.

Aunque no se han representado gráficamente, los datos de abundancia de iridio de las litologías inferiores (no detectable en ninguna de las muestras MM1) indican claramente que ni la capa de esférulas ni las areniscas inferiores están enriquecidas en componentes de origen meteorítico, lo que es coherente

con un origen puramente terrestre de estos materiales, en el caso de las esférulas a partir de las litologías terrestres excavadas, fundidas y movilizadas por el impacto de Chicxulub en la plataforma carbonática de Yucatán, y en el caso de las areniscas a partir de material sedimentario normal cercano al margen continental del Golfo de México arrastrado mar adentro en forma de corrientes turbidíticas y flujos sedimentarios de gravedad.

Tabla 5.6.1.1. Abundancia de elementos del grupo del platino (PGE) para muestras de El Mimbral.

Muestra	Litología	Y (cm)	ΔY (cm)	Au (ppb)	Ir (ppb)	Pd (ppb)	Pt (ppb)	Ru (ppb)
MM2+17+20	Margas Velasco	269.5*	1.5	n.d.	0.20±0.03	0.94±0.10	0.88±0.14	0.21±0.06
MM2+8+10	Margas Velasco	260*	1	1.9±0.3	0.47±0.05	2.10±0.14	1.07±0.15	0.55±0.07
MM2+4+6	Margas Velasco	256*	1	6.9±0.5	0.88±0.08	3.36±0.19	2.1±0.2	0.91±0.08
MM2+1+3	Margas arcillosas	253*	1	5.0±0.4	0.70±0.07	1.80±0.13	2.4±0.2	0.88±0.08
MM2+0+1	Capa rojiza	251.5*	0.1	25.7±1.4	0.27±0.04	1.44±0.12	3.7±0.3	0.44±0.07
MM2-0-1	Margas arcillosas	250.5*	0.5	5.3±0.4	0.27±0.04	0.89±0.10	1.14±0.15	0.38±0.06
MM2-1-4	Areniscas superiores	248.5*	1.5	2.5±0.3	0.11±0.03	0.45±0.08	1.15±0.15	0.14±0.05
MM2-10-20	Areniscas superiores	236*	5	3.9±0.3	0.10±0.02	0.42±0.08	1.04±0.15	0.15±0.05
MM1+102+106	Areniscas inferiores	104	2	0.9±0.2	n.d.	0.30±0.07	0.74±0.14	n.d.
MM1+15+20	Capa esférulas	17.5	2.5	4.2±0.3	n.d.	0.27±0.07	2.8±0.2	0.25±0.06
MM1-15-20	Margas Méndez	-17.5	2.5	2.7±0.3	n.d.	0.7±0.9	1.06±0.15	n.d.
Límite de detección →				0.71	0.04	0.11	0.14	0.13

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; n.d. = no detectable.

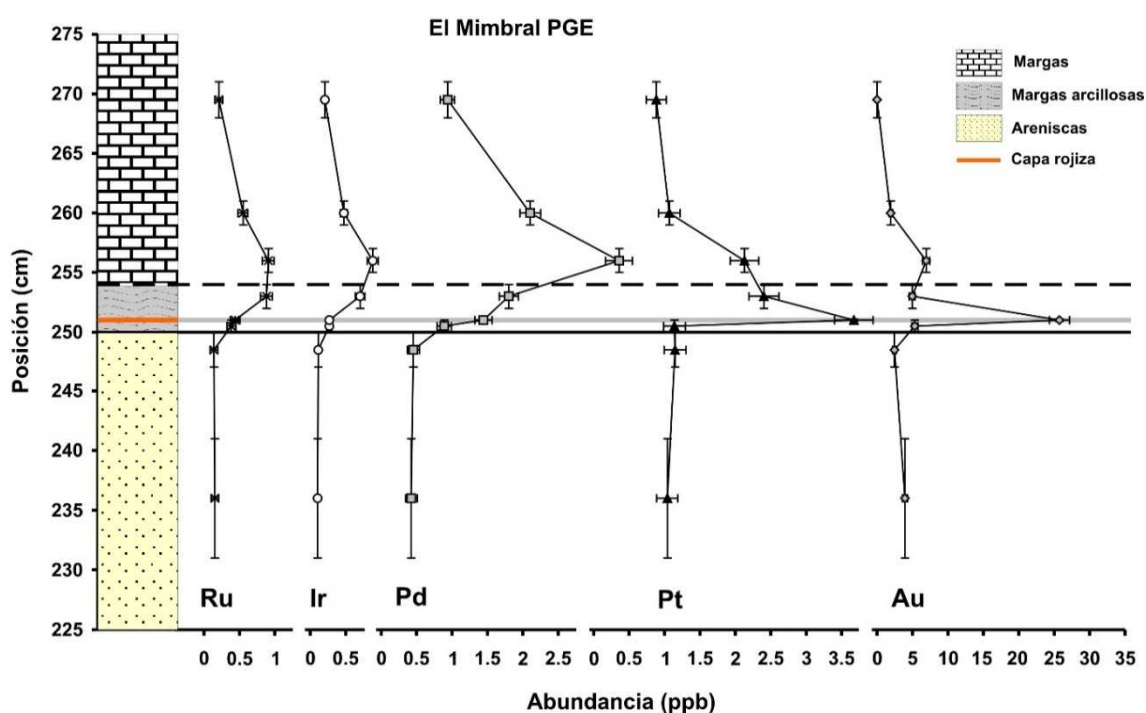


Figura 5.6.1.14. Variación estratigráfica de varios elementos del grupo del platino (PGE) en la parte superior de la sección de El Mimbral (MM2). A efectos de la representación, los valores n.d. (por debajo del límite de detección) han sido sustituidos por cero.

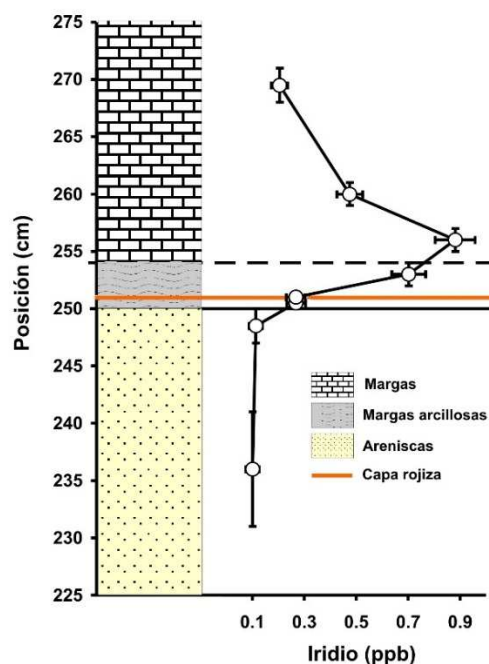


Figura 5.6.1.15. Variación estratigráfica de la abundancia de iridio en la parte superior de la sección de El Mimbral (MM2).

Geoquímica: elementos mayoritarios y elementos traza

Además de las abundancias de los elementos del grupo del platino, también se realizaron análisis geoquímicos estándar de abundancia de elementos mayoritarios y elementos traza en todas las muestras de El Mimbral, con el objetivo principal de esclarecer la naturaleza de la capa rojiza. Estas medidas fueron realizadas por la Dra. Francisca Martínez Ruiz del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-CSIC; ver el Capítulo 3 de Metodología para los detalles del procedimiento), y se encuentran parcialmente publicadas en Villasante-Marcos et al. (2007). Estos datos se recogen en las Tablas A.1.16, A.1.17 y A.1.18 del Apéndice A.1 y se representan gráficamente en las Figuras 5.6.1.16 (sección completa), 5.6.1.17 (ampliación centrada en la capa rojiza) y 5.6.1.18 (ampliación centrada en la capa de esférulas). Se ha representado un conjunto escogido de elementos (aunque las tablas recogen los resultados obtenidos para todos los elementos analizados) y la mayoría de ellos han sido normalizados por el contenido en aluminio como forma de corregir por el contenido en carbonatos y eliminar así las variaciones debidas solamente a cambios en la concentración de los mismos.

En la parte superior de la sección se observa un incremento del contenido en aluminio, acoplado con un incremento en la abundancia de estroncio, aproximadamente 256 cm por encima del límite K-T, en las primeras margas Velasco, en la misma posición donde se observa la máxima abundancia de iridio (Figura 5.6.1.15). Por ello cabe concluir que estos incrementos se deben todos a la presencia de material fino de origen meteorítico. También se observan picos de abundancia de distintos elementos en la capa rojiza (251 cm): Fe, Mg, V, Mo y Pb, además de los picos ya mencionados del Au y el Pt. El mecanismo responsable de la precipitación de esta capa ferruginosa ha debido por tanto concentrar preferentemente estos elementos, muchos de ellos siderófilos. Diez centímetros por encima de la capa rojiza (aproximadamente 265 cm por encima del límite K-T) aparece un pico claro en el contenido en bario, lo que parece apuntar a un escenario de removilización postdeposicional (McManus et al., 1998; Tribouillard et al., 2006). Este escenario explicaría también el desacople de los picos de diferentes elementos. En particular, aparece un pico menor de Mn por debajo del pico de Fe, en la parte final de las areniscas superiores.

Otros elementos como el Ni, Co, Cr, etc. presentan concentraciones bajas y sin grandes cambios, explicables en principio a partir de materiales puramente terrestres. Se observan pequeños incrementos en la abundancia de algunos elementos en la base de la capa de esférulas y en la parte baja de las areniscas. Nótese por ejemplo el incremento en calcio en la base de las esférulas, probablemente relacionado con la presencia de abundante calcita formada a partir de la alteración diagenética de los vidrios de impacto ricos en calcio procedentes de Chicxulub.

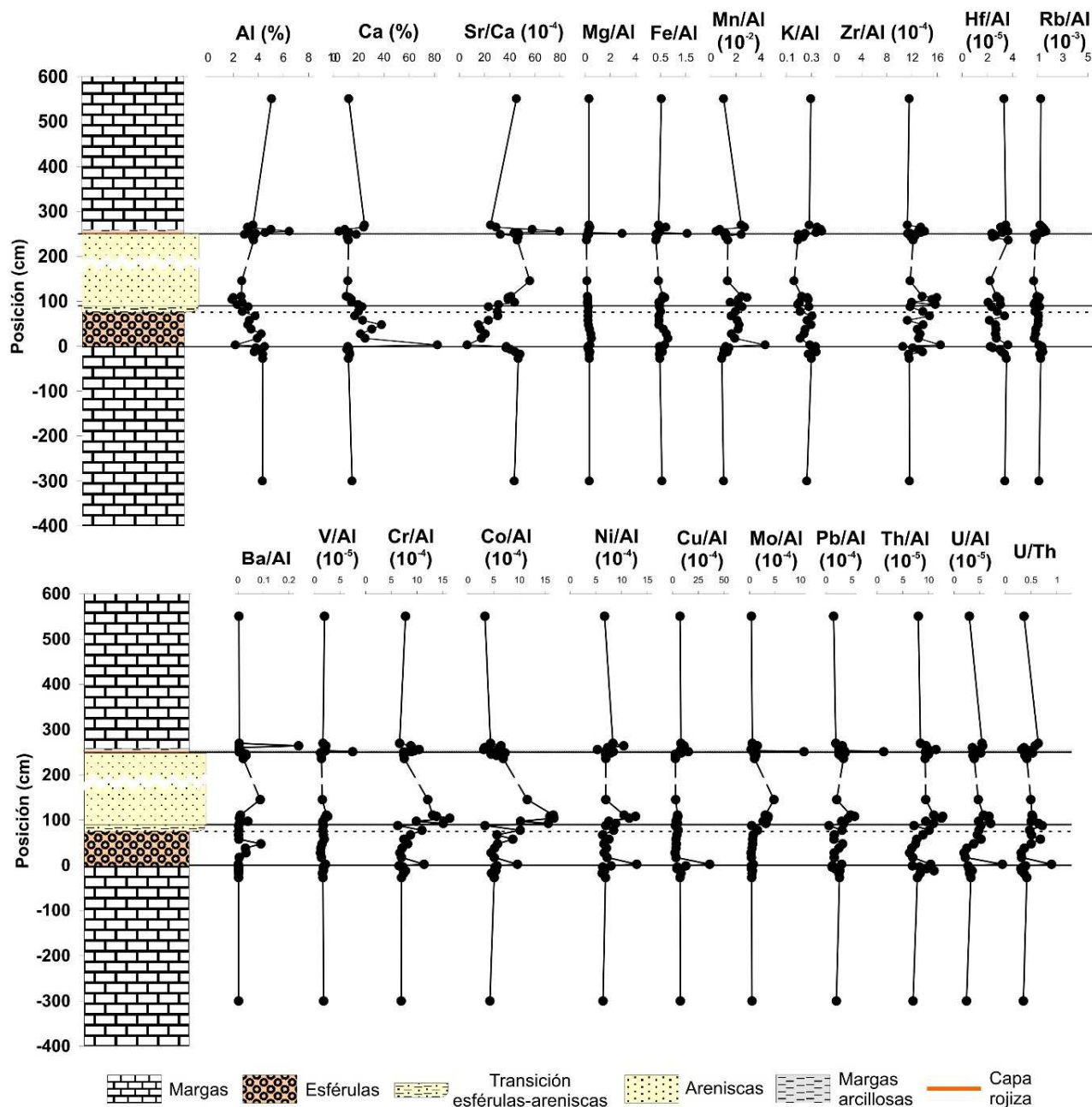


Figura 5.6.1.16. Variación estratigráfica de la abundancia de los elementos mayoritarios y algunos elementos traza seleccionados en El Mimbral. Nótese que la mayoría de los elementos han sido normalizados por el contenido en aluminio (para corregir por el contenido en terrígenos).

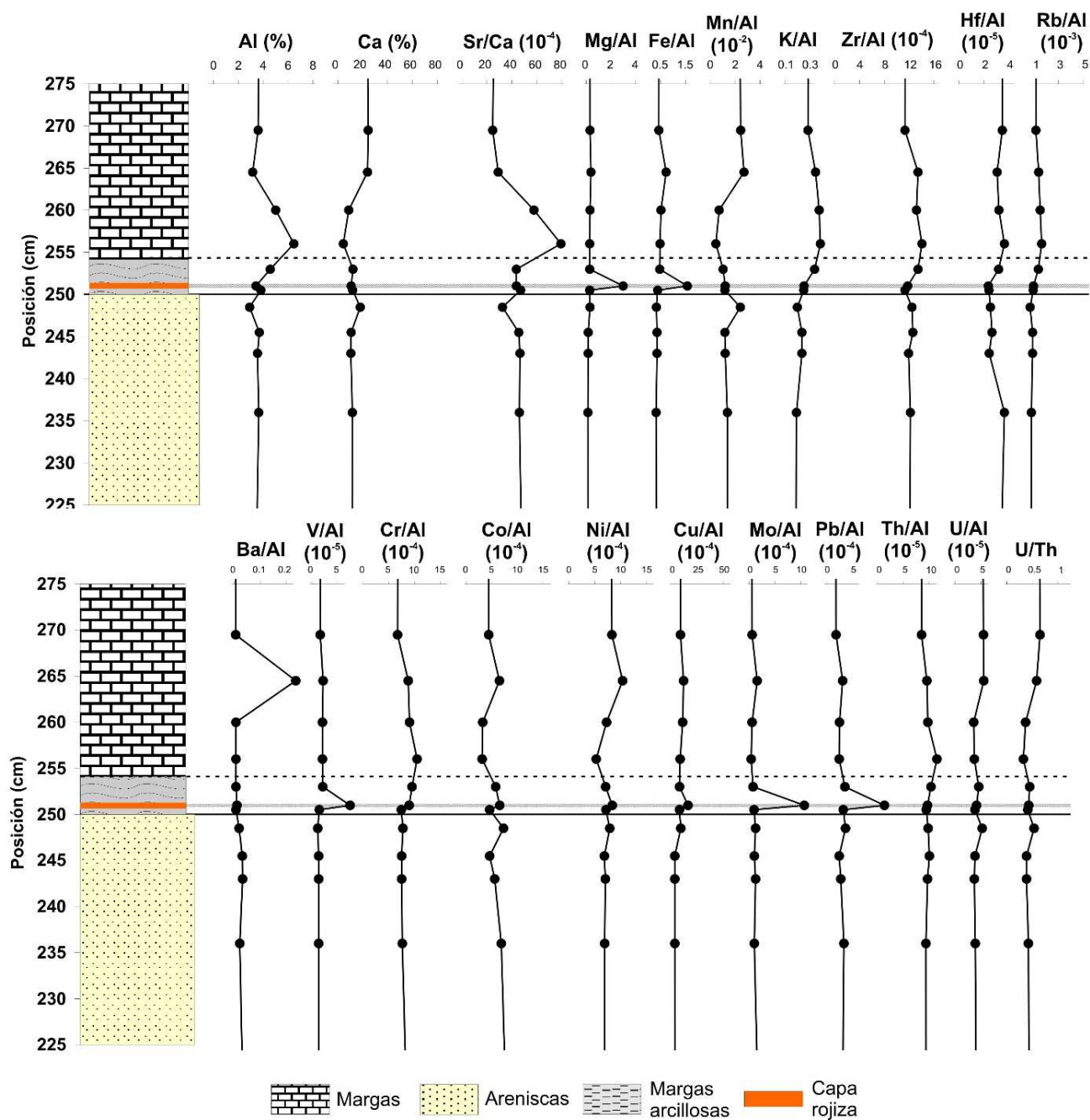


Figura 5.6.1.17. Ampliación de la Figura 5.6.1.16 en la parte superior de la sección de El Mimbral (muestras MM2). Nótese que la mayoría de los elementos han sido normalizados por el contenido en aluminio para corregir por el contenido en terrígenos.

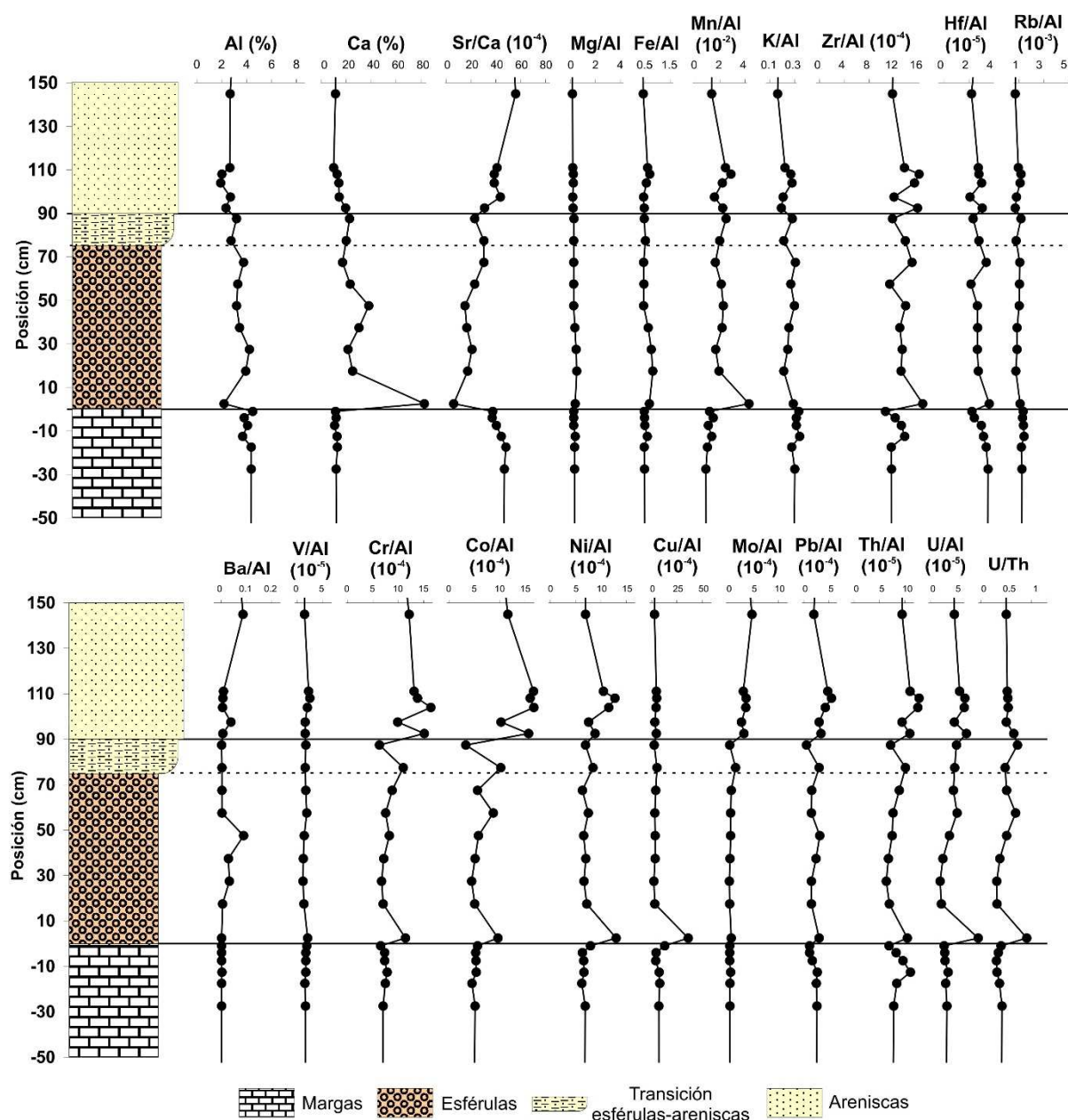


Figura 5.6.1.18. Ampliación de la Figura 5.6.1.16 en la parte inferior de la sección de El Mimbral (muestras MM1). Nótese que la mayoría de los elementos han sido normalizados por el contenido en aluminio para corregir por el contenido en terrígenos.

Interpretación de los resultados y discusión

Los experimentos de magnetismo de rocas han permitido determinar que la mineralogía magnética de la capa rojiza situada en la parte baja del intervalo arcilloso, a su vez situado sobre las areniscas de El Mimbral, está formada por abundantes goethita y hematites, en proporciones parecidas. Parte de estas fases se encuentra en estado superparamagnético, lo que indica tamaños de grano muy finos. Estas fases son responsables de que la capa rojiza se encuentre asociada a un máximo importante de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} , así como a un descenso brusco de S_{100mT} . Esta goethita es probablemente la detectada por Wdowiak et al. (2001) mediante espectroscopía Mössbauer, aunque estos autores detectaron solamente goethita nanocristalina (superparamagnética a temperatura ambiente), sus análisis no detectaron ni la goethita cristalina (ferromagnética) ni la hematites detectadas con magnetismo de rocas.

Los datos de abundancia de iridio y otros elementos del grupo del platino permiten concluir que esta capa rojiza muy enriquecida en goethita y hematites, aunque puede contener una pequeña fracción de

material meteorítico, no corresponde a la lámina de impacto de las secciones más lejanas al cráter: las concentraciones máximas de iridio y por tanto de material meteorítico se sitúan 5 cm por encima de la capa rojiza. Además, los experimentos de magnetismo de rocas no detectan ningún indicio de la presencia de las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, ni en la capa rojiza ni en ningún otro horizonte. Esto es coherente con los resultados de Bohor (1996), que no detectó espinelas en el intervalo arcilloso (dentro del cual se sitúa la capa rojiza), y con los de Rocchia et al. (1995a), que encontró espinelas en las capas de material más fino de la unidad III (areniscas superiores, por debajo de la capa rojiza), pero en cantidades muy bajas, con un máximo de ~300 espinelas/g. Comparando este valor con las concentraciones de alrededor de $2 \cdot 10^5$ espinelas/g encontradas en la lámina de impacto de Caravaca (Robin et al., 1991), es esperable que la señal magnética de las espinelas de El Mimbral sea 2-3 órdenes de magnitud inferior a la de Caravaca, lo que hace que dicha señal quede enmascarada por la señal de fondo de los materiales sedimentarios no meteoríticos (arcillas y otros minerales paramagnéticos). Todo esto permite descartar la propuesta de Wdowiak et al. (2001) de que la goethita nanocristalina de El Mimbral sea el portador del iridio extraterrestre del límite K-T. También indica que es dudoso que la goethita y la hematites sean fases meteoríticas. Adicionalmente, la geoquímica de elementos mayoritarios y elementos traza indica que: la capa rojiza no está enriquecida en otros elementos como Ni, Cr, Co, etc., que sí presentan grandes enriquecimientos en la lámina de impacto de otras secciones; hay un pico de Ba importante en la parte inferior de las margas danienses por encima de la capa rojiza; y existen picos desacoplados de distintos elementos. Todo esto sugiere un escenario de removilización química postdeposicional.

Esto es similar a lo que sucede en la sección de Blake Nose, donde también se detectó una capa limonítica sobre la capa esferulítica, justo por debajo del horizonte más enriquecido en iridio. Esta capa limonítica de Blake Nose es igualmente rica en goethita (aunque sin presencia de hematites), parte de la cual se encuentra también en estado superparamagnético, y como ya se ha discutido su origen es muy probablemente diagenético. Además de una diagénesis temprana en condiciones reductoras, otros mecanismos pueden también explicar la formación de este tipo de capas en los contactos entre litologías con grandes contrastes de permeabilidad y condiciones mecánicas. Véase por ejemplo el caso discutido por Cornell y Schwertmann (2003) en el que se tienen sedimentos poco consolidados formados por una capa de arenisca de grano grueso seguida por capas arcillosas de grano fino (ver Figura 5.6.1.19). En esta situación, según los citados autores, es común la aparición de capas ferruginosas en el contacto entre ambas litologías, así como que estas capas aparezcan contiguas a, pero separadas de, capas ricas en óxidos de Mn. Estas capas ferruginosas han sido interpretadas como debidas a la “fosilización” de antiguos niveles de acuífero, cuando el progreso en la erosión y la incisión de los cursos de agua cercanos hizo descender el nivel del acuífero local. Estas capas ferruginosas suelen formarse paralelamente a las discontinuidades litológicas y los autores sugieren que los contrastes texturales inducen el establecimiento de cambios bruscos de Eh (potencial redox), que es menor (condiciones más reductoras) en las litologías finas (arcillosas) y mayor (condiciones más oxidantes) en las litologías de grano grueso (areniscas). En esta situación, el hierro se encontraría en forma reducida y soluble (Fe^{2+}) en las capas arcillosas, difundiendo hacia abajo y precipitando en su forma oxidada insoluble (Fe^{3+}) al alcanzar la capa de areniscas inferiores, muy probablemente en forma de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (ferrihidrita, lepidocrocita, goethita), que posteriormente con el paso del tiempo irían ganando cristalinidad (goethita) y dado el tiempo suficiente irían transformándose en la fase más estable, hematites. Dado que los óxidos de Mn precipitan con valores más diferentes de Eh que los óxidos de hierro, este proceso haría esperable que apareciesen capas ricas en óxidos de Mn desacopladas de las capas ricas en Fe. Un proceso así es concebible como mecanismo de formación de la capa rojiza de El Mimbral. La sección se encuentra en los márgenes de una corriente fluvial que ha ido excavando su curso a lo largo del tiempo, con lo que en un momento del pasado el nivel de la zona saturada de agua del subsuelo bien pudo coincidir con el contacto

areniscas-margas. Además, si observamos los datos de geoquímica (Figura 5.6.1.17) vemos que por debajo de la capa rojiza, muy rica en Fe (goethita, hematites), aparece un pequeño pico en la abundancia de Mn, tal y como sugiere el modelo anterior.

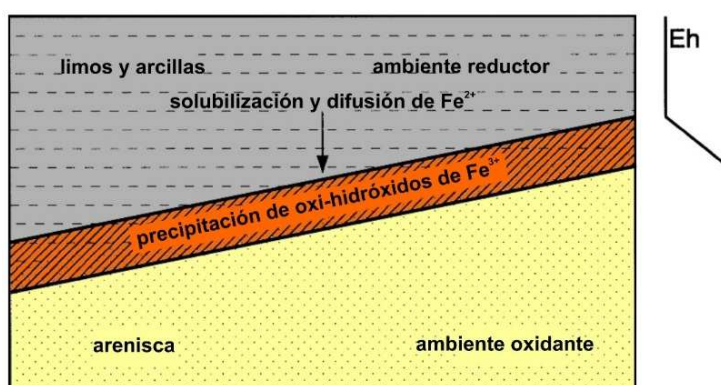


Figura 5.6.1.19. Modelo de reprecipitación de oxi-hidróxidos de Fe en el contacto entre sedimentos poco consolidados de diferentes tamaños de grano (modificado de Cornell y Schwertmann, 2003, Fig.15.6 pág. 420).

El resto de materiales de El Mimbral, incluyendo la capa de esférulas formada originalmente por material terrestre excavado, fundido y eyectado por el impacto de Chicxulub, tiene un comportamiento magnético común y poco distintivo. La única característica especial de las esférulas, observada también en las areniscas inferiores, es una tendencia en el diagrama de Day hacia tamaños de grano/cristal mayores. Esto es compatible con el origen propuesto para estas litologías: a partir de material arrastrado desde ambientes cercanos a la costa hacia posiciones más profundas por corrientes de turbidez o flujos sedimentarios de gravedad disparados por el colapso de los márgenes continentales debido al efecto del impacto en Chicxulub, ya sea en forma de tsunamis, de *shock* sísmico o una combinación de ambos.

Los resultados magnéticos obtenidos en las muestras de la capa de esférulas son algo diferentes de los reportados por Schulte y Kontny (2005). Estos autores encontraron que la susceptibilidad magnética de las muestras de la capa esferulítica estaba dominada por la fracción paramagnética, lo cual está de acuerdo con los datos del presente trabajo, pero proponían que la pequeña fracción ferromagnética estaba dominada por hematites. En el presente trabajo se ha encontrado una mineralogía magnética para las esférulas dominada por minerales de baja coercitividad, con temperaturas de Curie compatibles con magnetita y titanomagnetita, aunque también se detecta la presencia de una fracción apreciable de hematites. Además, en el presente trabajo no se ha detectado durante los experimentos termomagnéticos la creación de nuevos minerales ferromagnéticos a partir de una fracción paramagnética tipo pirita o siderita en la capa de esférulas, como sí detectaron Schulte y Kontny (2005). Tampoco hemos detectado indicios de inclusiones sulfídicas ricas en níquel, aunque Schulte y Kontny (2005) indican que las escasas inclusiones de este tipo detectadas por ellos fueron observadas petrográficamente y no magnéticamente. Estas diferencias entre ambos trabajos pueden deberse a lo irregular de la alteración de los materiales de la capa esferulítica, que puede hacer que la proporción de hematites o de otras fases procedentes de la alteración varíe irregularmente de unas muestras a otras. También hay que añadir que Schulte y Kontny (2005) presentan resultados de tres secciones del NE de México (El Mimbral, La Sierrita y El Peñón) tratadas conjuntamente y parece que la mayoría de los ejemplos de curvas de IRM y ciclos termomagnéticos presentados por ellos corresponde a muestras de La Sierrita. Por tanto las diferencias mencionadas podrían deberse a que se trata de secciones diferentes. Como veremos, en las otras secciones mexicanas analizadas en el presente trabajo la alteración de la capa de esférulas ha sido mayor que en el Mimbral, observándose mucha mayor abundancia de minerales de alta coercitividad tipo hematites.

5.6.2. La Lajilla

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

En la Figura 5.6.2.1 se representa la variación estratigráfica de los cuatro parámetros magnéticos usuales: susceptibilidad, IRM_{500mT} , coercitividad de la remanencia y cociente S_{100mT} . Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.19 del Apéndice A.1. La Figura 5.6.2.2 es un zoom de la anterior centrado en el intervalo arcilloso y la capa rojiza de las litologías superiores de la sección. Como se mencionó en la descripción de la sección (apartado 4.2.16), La Lajilla se muestreó en dos tramos distintos a ambos lados del arroyo: en el margen izquierdo las litologías superiores (muestras etiquetadas como LJ1) y en el margen derecho las inferiores (muestras etiquetadas como LJ2). La posición de las muestras superiores (LJ1) se ha recalculado considerando un origen común en la base de la capa esferulítica, es decir en el límite K-T, aunque su nomenclatura conserva la posición (en cm) respecto al techo de las areniscas (por ejemplo, LJ1+4+6 es la muestra de la capa rojiza situada entre los 4 y los 6 cm por encima del techo de areniscas). En las figuras se ha dibujado un hueco separando los dos tramos de la sección, para poner en evidencia que se trata de una sección compuesta.

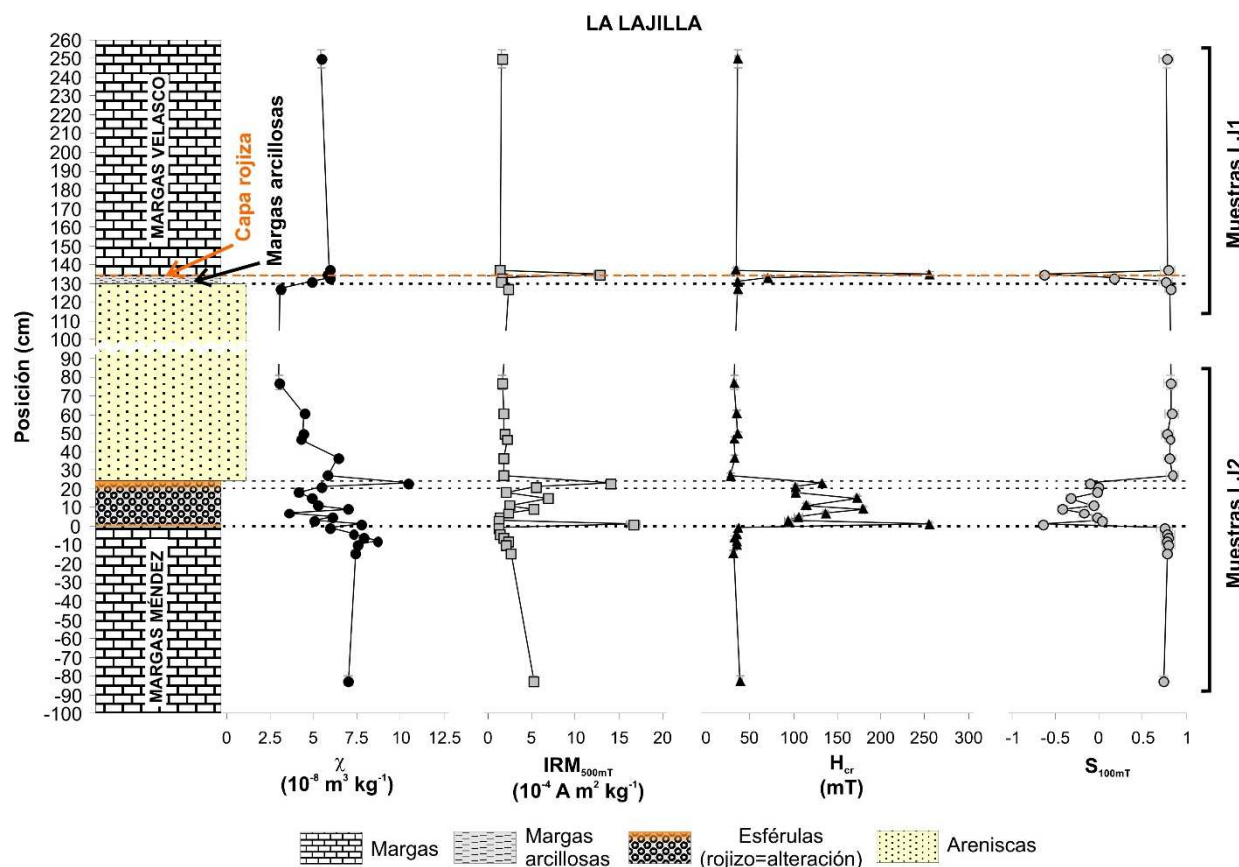


Figura 5.6.2.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de La Lajilla.

En La Lajilla, la capa de material rojizo situada en los primeros centímetros de las margas danienses está asociada a un pico en los valores de IRM_{500mT} y de la coercitividad de la remanencia, así como a valores muy bajos del S_{100mT} . Esto indica que esta capa está muy enriquecida en material ferromagnético de alta o muy alta coercitividad, al igual que sucedía en la capa rojiza de El Mimbral. La muestra inmediatamente por debajo de la capa rojiza también presenta valores elevados de H_{cr} y valores bajos de S_{100mT} , aunque sin llegar a los niveles de la capa rojiza, lo que indica que en esta muestra también aparece material de alta

coercitividad, aunque en menor cantidad que en la capa rojiza. En la Lajilla, a diferencia de El Mimbral, este comportamiento no es exclusivo de la capa rojiza, sino que se observan las mismas características en la mayor parte de las muestras de la capa de esférulas, especialmente en las muestras situadas en los contactos con las margas del Maastrichtiense terminal y con las areniscas inferiores, es decir en las muestras con mayores evidencias de alteración (en forma de material rojizo). La muestra LJ2+0+2 cm (base de la capa esferulítica) presenta incluso mayores valores de IRM_{500mT} y H_{cr} que la muestra de la capa rojiza. El resto de materiales de la sección (margas Méndez, areniscas y margas Velasco) se comportan de un modo parecido entre sí, con valores bajos de H_{cr} y altos de S_{100mT} , valores relativamente bajos de IRM_{500mT} y valores de susceptibilidad variables, todo lo cual indica que en estos materiales hay una baja proporción de materiales ferromagnéticos.

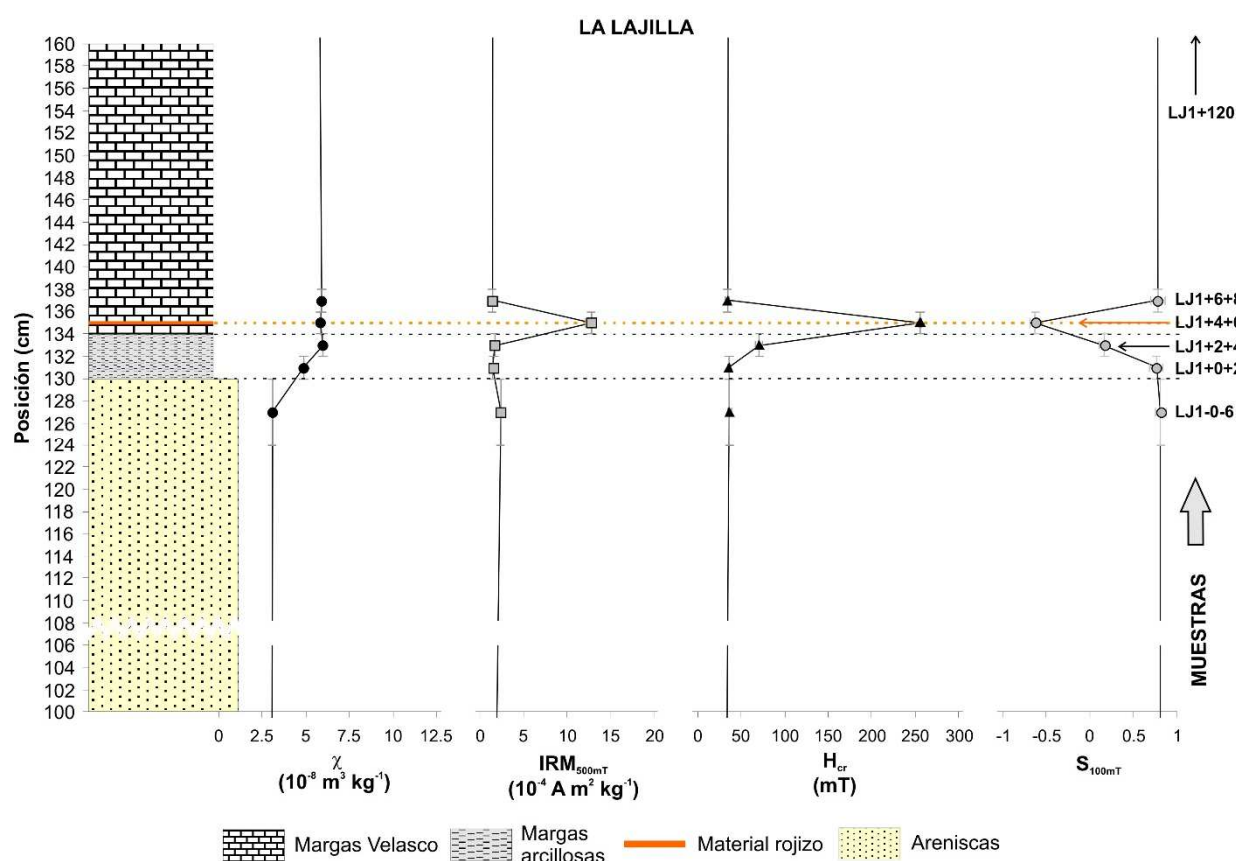


Figura 5.6.2.2. Ampliación de la figura anterior centrada en la capa de margas arcillosas sobre las areniscas (LJ1).

Curvas de IRM

Los tres paneles de la Figura 5.6.2.3 recogen las curvas normalizadas de adquisición de la IRM de todas las muestras de La Lajilla, medidas con el *Coercivity Spectrometer* y alcanzando campos máximos de 500 mT. En los tres paneles se ha representado siempre la muestra de la capa rojiza (LJ1+4+6 cm), para facilitar la comparación de las curvas de diferentes muestras. Las curvas de las muestras de arenisca y de las margas Méndez se han clasificado por litologías, sin distinguir muestras individuales, pues son todas muy parecidas entre sí.

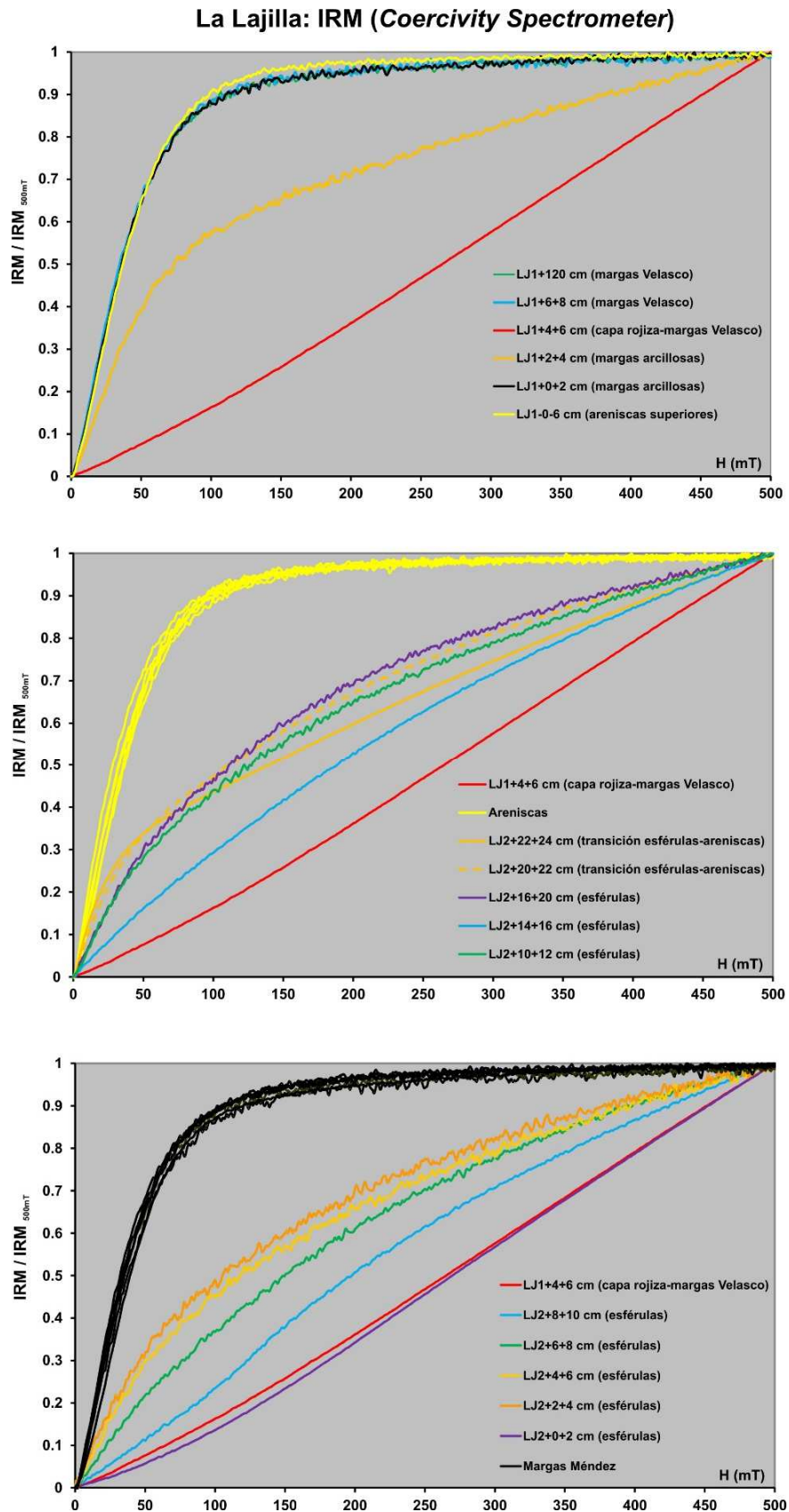


Figura 5.6.2.3. Curvas de adquisición de la IRM de todas las muestras de La Lajilla. Las curvas son las de desimantación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Panel superior: litologías superiores (margas Velasco, margas arcillosas, areniscas superiores; muestras LJ1). Panel medio: areniscas y mitad superior de la capa esférulítica (muestras LJ2). Panel inferior: mitad inferior de la capa esférulítica y margas Méndez (muestras LJ2). La muestra de la capa rojiza (LJ1+4+6 cm) se ha representado en todos los paneles para facilitar la comparación.

Se observa que todas las muestras de las areniscas, de las margas Velasco (Daniense), la parte baja de las margas arcillosas situadas sobre las areniscas y las margas Méndez (Maastrichtiense) tienen un comportamiento común dominado por una fase de baja coercitividad que parece saturar en 100-150 mT, aunque en todas ellas aparece una pequeña contribución de alta coercitividad, pues las curvas no llegan a saturar completamente en 500 mT y entre 150 y 500 mT muestran un incremento más o menos lineal. Las muestras de la capa de esférulas, de la transición esférulas-areniscas (las dos muestras más altas de la capa de esférulas, correspondientes a la zona de alteración rojiza justo debajo de las areniscas), la mitad superior de las margas arcillosas y la capa rojiza en la base de las margas Velasco se comportan de modo distinto. Todas ellas están dominadas por una fase de alta o muy alta coercitividad, aunque algunas presentan una contribución de menor coercitividad que satura en 100-150 mT. La proporción entre ambas fases es variable, lo que hace que las curvas abarquen un amplio rango de coercitividades, siendo menor la H_{cr} de las muestras con mayor contribución de la fase de baja coercitividad. Las dos muestras de mayores valores de H_{cr} presentan también el mayor desplazamiento del espectro de coercitividades de la remanencia hacia campos altos, siendo sus curvas de IRM prácticamente lineales en todo el rango de campos o incluso algo cóncavas hacia arriba. Estas muestras son la de la capa rojiza en la base de las margas Velasco y la muestra de la base de la capa de esférulas, situada en una zona con presencia evidente de material rojizo de alteración.

Estas diferencias en el espectro de coercitividades de la remanencia, que permiten clasificar las muestras en dos grandes grupos (las dominadas por la fase de baja coercitividad y las dominadas por la fase de alta o muy alta coercitividad), se correlacionan con diferencias en el porcentaje de relajación que experimenta la IRM en la parte del ciclo de remanencia en que el campo disminuye desde 500 mT hasta 0 mT. En general, las muestras de baja coercitividad de la remanencia presentan muy poca (<2%) o nula relajación de la IRM, mientras que las muestras de alta coercitividad presentan porcentajes significativos de relajación de la IRM (entre el 6 y el 18%). Esto se puede cuantificar con el parámetro δM , cuya variación estratigráfica para La Lajilla se recoge en la Figura 5.6.2.4.

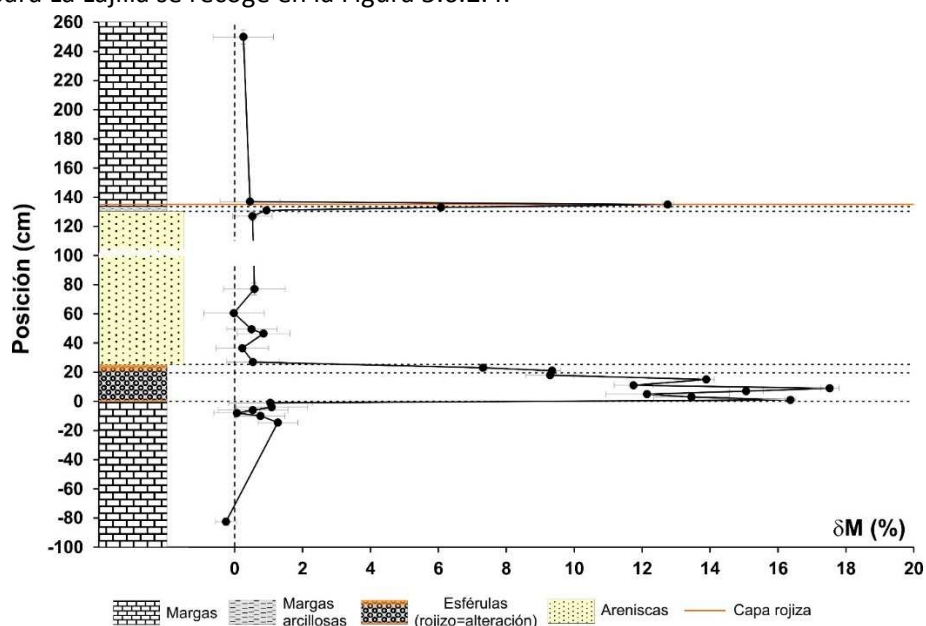


Figura 5.6.2.4. Variación estratigráfica del parámetro de relajación de la IRM (δM) en la sección de La Lajilla.

Además, la relajación de la IRM en las muestras con valores elevados de la coercitividad de la remanencia comienza en cuanto el campo magnético externo empieza a disminuir, por lo que se deduce que afecta a todo el espectro de coercitividades. Todo esto indica que la o las fases dominantes en las muestras de alta coercitividad de la remanencia contienen una fracción significativa de material en estado

superparamagnético en la escala de tiempos del experimento de IRM, es decir en tiempos del orden de 6 minutos o menos. Por tanto, se concluye que una parte apreciable de este material de alta/muy alta coercitividad tiene tamaños de grano muy finos.

Desimananación térmica de la IRM

Se escogieron cuatro muestras de La Lajilla a las que se impartió una IRM en tres ejes ortogonales, procediendo a continuación a su desimananación térmica (Lowrie, 1990). Las muestras elegidas fueron LJ1+6+8 cm (margas Velasco, Daniense), LJ1+4+6 cm (capa rojiza en la base de las margas Velasco), LJ1+2+4 cm (margas arcillosas inmediatamente infrayacentes a la capa rojiza) y LJ2+0+2 cm (base de la capa de esférulas del límite K-T). Los capos aplicados con el imanador de pulsos en cada uno de los tres ejes fueron 0.1, 0.3 y 2.2 T. Los resultados del experimento de desimananación térmica de esta IRM aparecen en la Figura 5.6.2.5. La evolución de la susceptibilidad magnética durante el calentamiento se recoge en la Figura 5.6.2.6. Tanto las margas Velasco como las margas arcillosas situadas por debajo de ellas se comportan de igual modo. La IRM está concentrada mayoritariamente en el eje de 0.1 T, indicando que los minerales dominantes son de baja coercitividad. La mayor parte de la IRM en este eje desaparece progresivamente antes de alcanzar los 600° C, lo que indica que los minerales dominantes son de tipo magnetita/titanomagnetita. No obstante, se observa una caída menor en 675-700° C debido a la presencia de algo de hematites. Todo esto concuerda perfectamente con la información deducida a partir de las curvas de adquisición de la IRM, que indicaron que estas muestras estaban dominadas por una fase de baja coercitividad, aunque también aparecía una pequeña contribución de alta coercitividad. Según los resultados de la desimananación térmica de la IRM, esta fase de alta coercitividad parece incluir hematites.

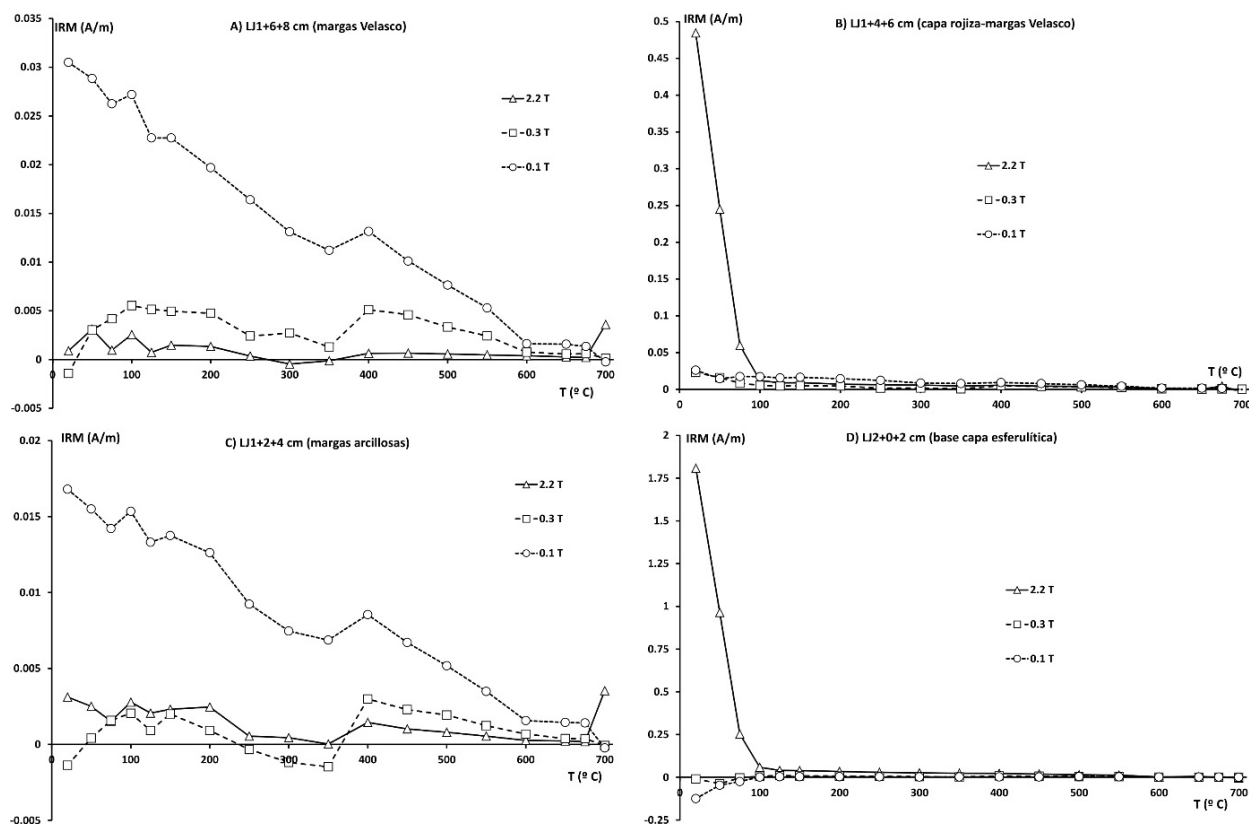


Figura 5.6.2.5. Desimananación térmica de una IRM impartida en tres ejes ortogonales para muestras escogidas de La Lajilla.

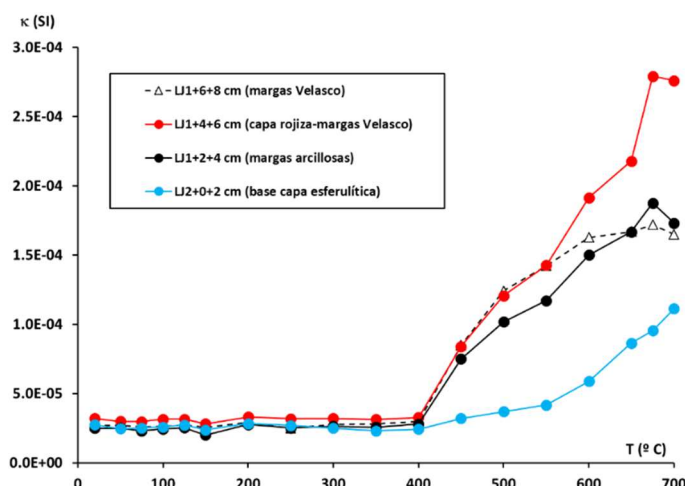


Figura 5.6.2.6. Evolución de la susceptibilidad magnética durante la desimanación térmica de la IRM de las muestras de La Lajilla.

La muestra de la capa rojiza y de la base de la capa de esférulas se comportan de modo muy distinto, y a la vez son muy parecidas entre sí. En ellas, prácticamente toda la IRM está contenida en el eje de 2.2 T, donde se observa una caída muy fuerte en la intensidad de la IRM por debajo de 100° C. Esta temperatura de desbloqueo indica que la fase de alta o muy alta coercitividad dominante es goethita. Las relativamente bajas temperaturas de desbloqueo de esta goethita (cuya máxima temperatura de Curie es de ~120° C) pueden deberse o bien a pequeños tamaños de grano, que hacen que gran parte se comporte superparamagnéticamente, o bien a grados elevados de sustitución catiónica o impurezas en la red cristalina, lo que hace descender la temperatura de Curie (Dunlop y Özdemir, 1997). La fracción de la IRM contenida en los otros dos ejes (y en el eje de 2.2 T a temperaturas superiores a 100° C) es comparativamente muy baja. No obstante, si se amplían las gráficas para poder observar el comportamiento de las curvas en el rango de imanaciones bajas, se puede obtener algo más de información (Figura 5.6.2.7). Para la muestra de la capa rojiza, el eje de 0.3 T y en menor medida el de 0.1 T también presentan caídas fuertes por debajo de 100° C, lo que indica que parte de la goethita presente en la muestra tiene coercitividades intermedias y bajas. Esto está de acuerdo con las curvas de adquisición de la IRM, que presentan un aumento aproximadamente lineal en todo el rango de campos aplicados, incluso en campos bajos. Además, todos los ejes presentan una IRM medible por encima de 100° C, que va disminuyendo progresivamente hasta los 600-650° C. El eje de 0.1 T presenta una pequeña cola medible por encima de 600° C, con una caída final en 675-700° C. estas características indican que en la muestra hay pequeñas cantidades de hematites. No es descartable que también haya pequeñas cantidades de magnetita o titanomagnetita, que contribuirían al descenso de la IRM por debajo de 600° C. En la muestra de la base de la capa de esférulas, también dominada claramente por la presencia de goethita, el comportamiento en los ejes de 0.1 y 0.3 T es mucho menos claro, debido a las bajas imanaciones (Figura 5.6.2.7 derecha). Parece que también hay caídas progresivas de la IRM hasta 600-650° C. Por encima de 100° C, la IRM del eje de 2.2 T se comporta igual que en el caso de la capa rojiza, con caídas progresivas hasta 600° C, y quizá una pequeña cola hasta 700° C. Esto parece indicar, igualmente, la presencia de algo de hematites en la muestra. Hay que añadir que el comportamiento de los ejes de 0.3 y 0.1 T en estas dos muestras es muy similar al observado en las muestras de margas Velasco y margas arcillosas, lo que podría indicar que las fases responsables son comunes a las 4 muestras. En ese caso, estas fases corresponderían probablemente a fases detríticas comunes presentes en muchas de las muestras de la sección, cuya contribución quedaría enmascarada por la presencia de abundante goethita en la capa rojiza y en las esférulas (especialmente en su base).

En todas las muestras se observa un aumento de la susceptibilidad por encima de 400° C, lo que indica la creación de nuevas fases ferromagnéticas durante el calentamiento, probablemente a partir de algunas de las fases paramagnéticas presentes en las muestras.

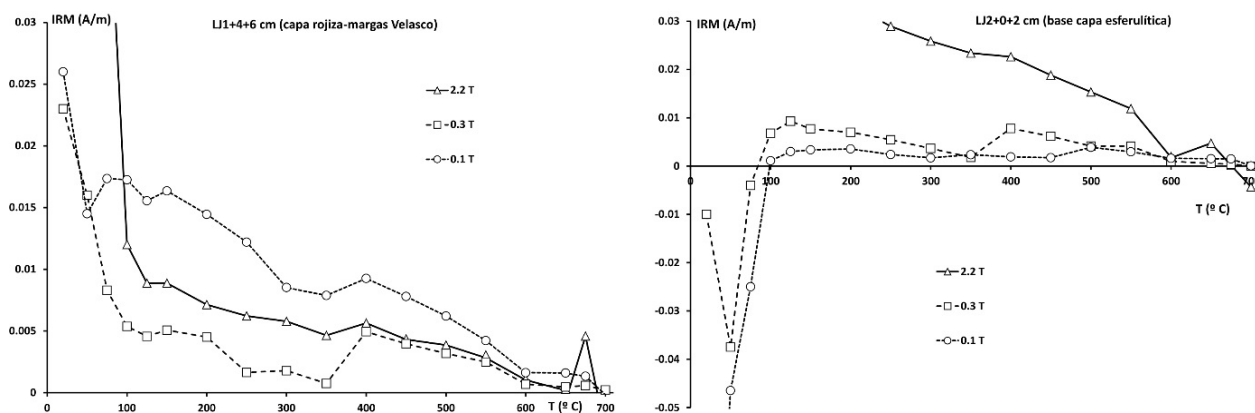


Figura 5.6.2.7. Ampliación en el rango de bajas imanaciones de las curvas de desimanación térmica de la IRM impartida para las muestras de la capa rojiza (izquierda) y de la base de la capa de esférulas (derecha).

Ciclos de histéresis

La Figura 5.6.2.8 recoge varios ejemplos de ciclos de histéresis representativos para las muestras de La Lajilla. Los ciclos de todas las muestras fueron corregidos por fracción paramagnética ajustando a una recta por encima de 250 mT. En las muestra de alta o muy alta coercitividad, que no saturan dentro del rango de campos accesible al experimento (máximo 500 mT, al usarse el *Coercivity Spectrometer*), esta corrección elimina parte de la contribución ferromagnética, por lo que los parámetros de histéresis calculados no serán del todo precisos. En concreto, los valores de M_s y H_c calculados serán algo inferiores a los reales. Para las muestras de baja coercitividad, esta corrección y estos cálculos serán mucho más satisfactorios. De cualquier modo, observando los ciclos es evidente la diferencia entre las muestras dominadas por goethita de alta coercitividad (capa rojiza y capa de esférulas), cuyos ciclos son muy anchos y no cierran ni a 500 mT, y las muestras dominadas por fases de baja coercitividad, con ciclos estrechos y que cierran bien.

Utilizando los parámetros de histéresis calculados a partir de los ciclos de histéresis corregidos y los parámetros de remanencia obtenidos de los ciclos de IRM, se ha dibujado un diagrama de Day para todas las muestras de La Lajilla (Figura 5.6.2.9). En este diagrama se vuelve a hacer evidente la diferencia entre los dos comportamientos observados en las muestras. Las muestras de margas Méndez, margas Velasco, areniscas y de la mitad inferior del intervalo de margas arcillosas (dominadas por la fase de baja coercitividad) caen todas en la región PSD y sobre las curvas de mezcla SD+MD para la magnetita (Dunlop, 2002), lo que indica que su mineralogía magnética está dominada por magnetitas y/o titanomagnetitas con un amplio rango de tamaños de grano. Las muestras de la capa rojiza, de la capa de esférulas, de la zona de transición entre las esférulas y las areniscas y de la mitad superior de las margas arcillosas (dominadas por la fase de alta coercitividad) están todas desplazadas hacia arriba y a la derecha en el diagrama, cubriendo el campo propio de muestras ricas en goethita (Peters y Dekkers, 2003; Figura 3.6). Las muestras de la capa rojiza y de la base de la capa de esférulas, cuyas curvas de adquisición y de desimanación térmica de la IRM son prácticamente idénticas, caen muy próximas entre sí en el diagrama de Day, más hacia la izquierda y arriba que el resto de muestras ricas en goethita.

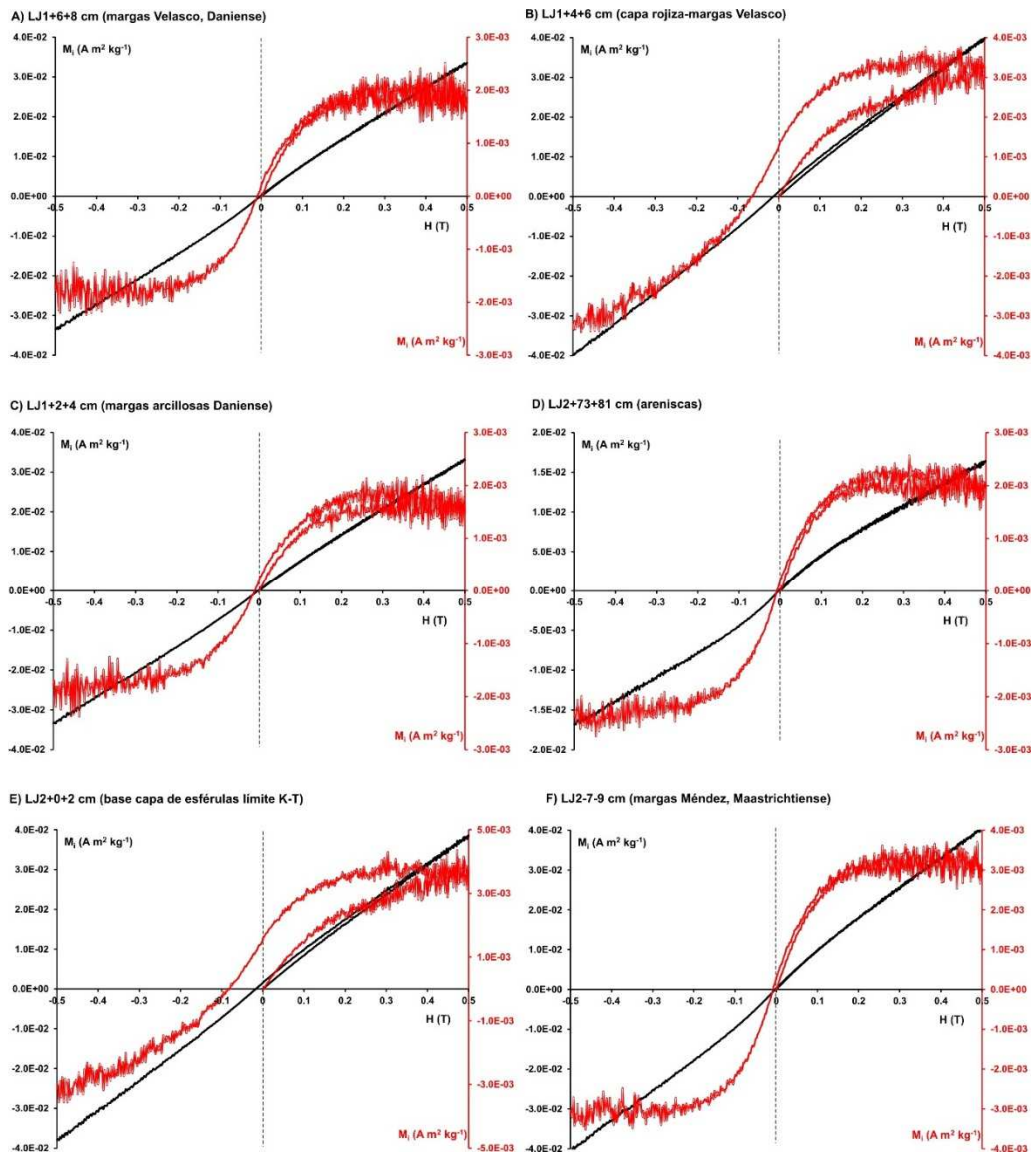


Figura 5.6.2.8. Ciclos de histéresis brutos (negro) y corregidos por fracción paramagnética (rojos) de varias muestras representativas de La Lajilla, cubriendo todo el rango de litologías de la sección.

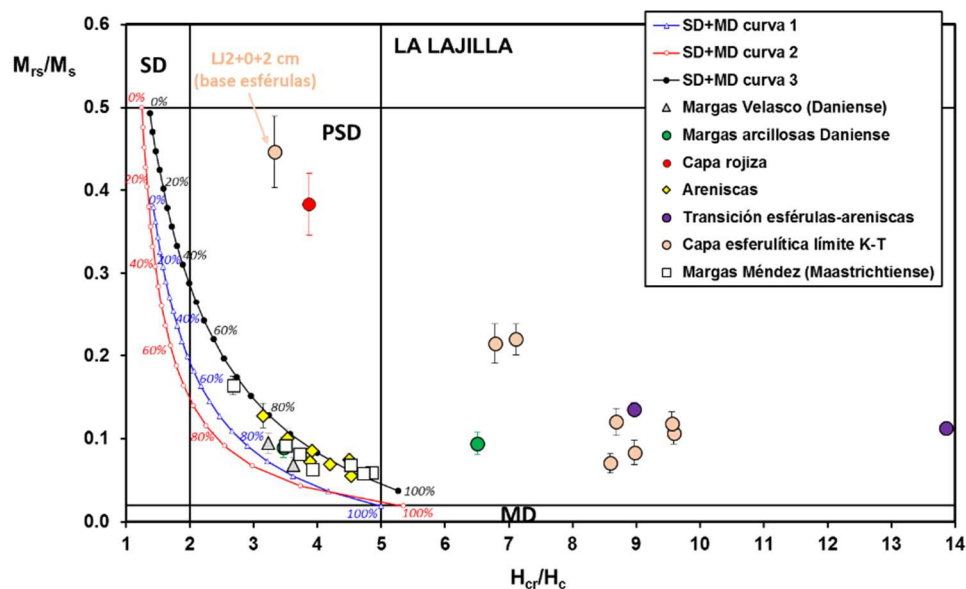


Figura 5.6.2.9. Diagrama de Day para todas las muestras de La Lajilla. Los límites de las regiones y las curvas de mezcla SD+MD para la magnetita son los de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnéticos para varias muestras representativas de las distintas litologías de La Lajilla. Todos los ciclos se midieron con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min, se alcanzaron temperaturas máximas de 700° C y en casi todas se utilizó una campo externo de 70 mT, excepto en una segunda muestra de la capa rojiza y otra de la base de la capa de esférulas, en las que se midieron ciclos con un campo de $H=1$ T y hasta temperaturas de 800° C. Los resultados de todos los experimentos se recogen en las Figuras 5.6.2.10 (margas Velasco, capa rojiza, margas arcillosas y areniscas) y 5.6.2.11 (capa de esférulas y margas Méndez).

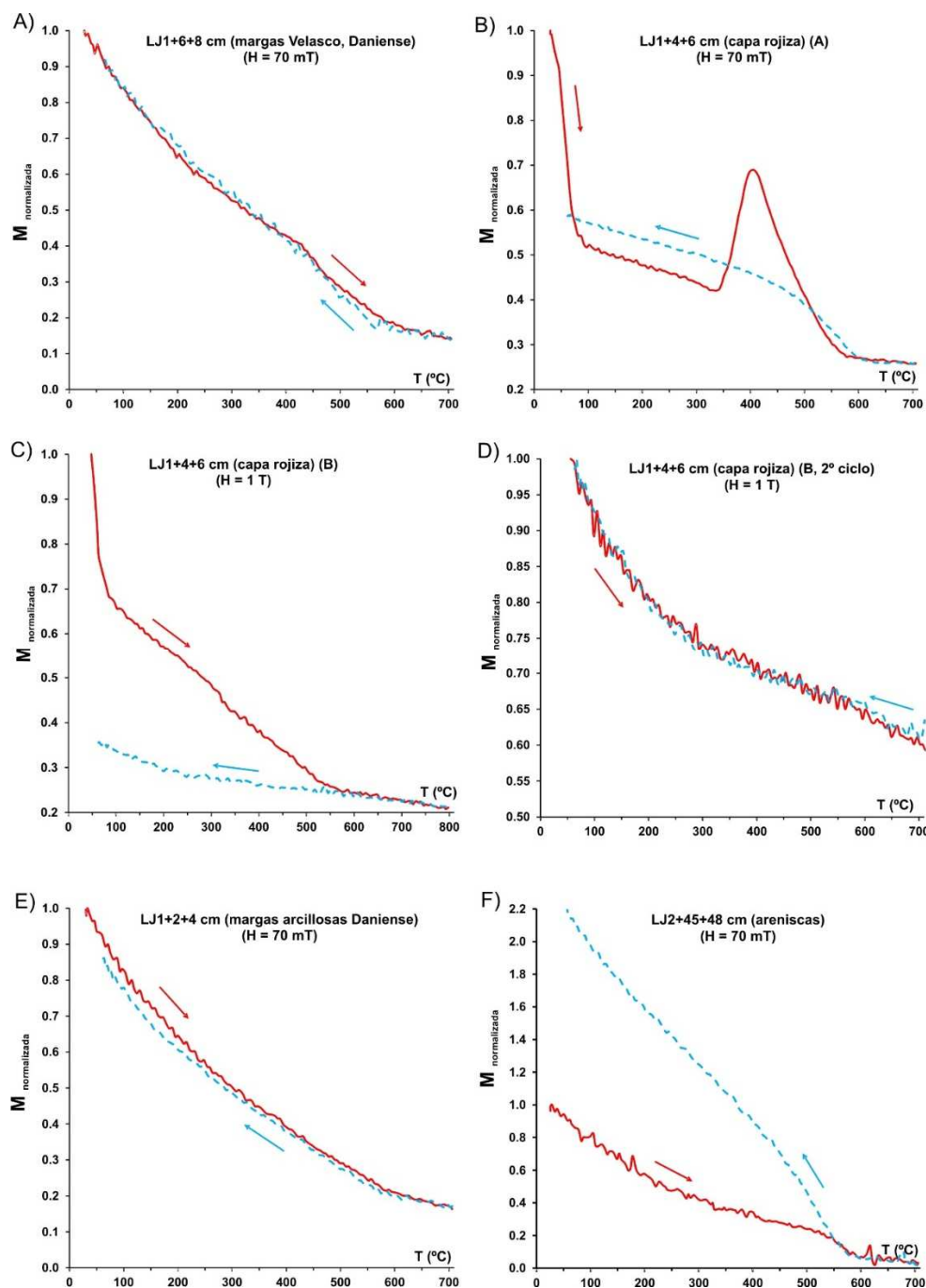


Figura 5.6.2.10. Ciclos termomagnéticos de muestras de La Lajilla. Todos fueron medidos con una tasa de calentamiento-enfriamiento de 40 K/min, $H=70$ mT y temperatura máxima de 700° C, excepto una segunda muestra de la capa rojiza [LJ1+4+6 cm (B)], para la que se midieron dos ciclos sucesivos con $H=1$ T y hasta 800° C.

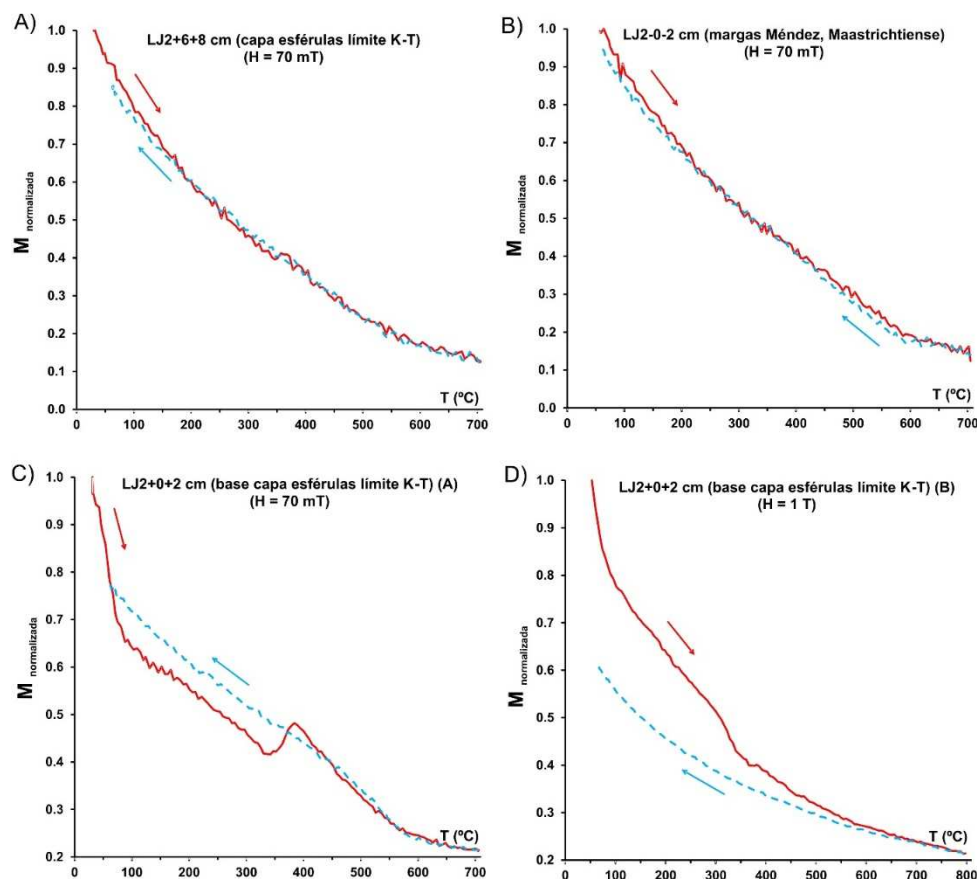


Figura 5.6.2.11. Ciclos termomagnéticos de muestras de La Lajilla. Todos fueron medidos con una tasa de calentamiento-enfriamiento de 40 K/min, $H = 70$ mT y temperatura máxima de 700°C , excepto una segunda muestra de la base de la capa de esférulas [LJ2+0+2 cm (B)], para la que se midió un ciclo con $H = 1$ T y hasta 800°C .

Las margas Velasco (LJ1+6+8 cm), las margas arcillosas (LJ1+2+4 cm), la muestra de la capa de esférulas con coercitividades intermedias (LJ2+6+8 cm) y las margas Méndez (LJ2-0-2 cm) se comportan de un modo similar, con ciclos reversibles dominados por la fracción paramagnética y que no muestran temperaturas de Curie claras. El único indicio acerca de la naturaleza de las fases ferromagnéticas presentes puede ser una mayor pendiente de las curvas por debajo de 600°C , lo que indicaría la presencia de magnetitas o titanomagnetitas. Las areniscas (LJ2+45+48 cm) muestran un comportamiento ferromagnético más claro, con caídas progresivas en la imanación y una caída brusca por debajo de 600°C , lo que indica presencia de magnetita y quizás titanomagnetitas. El ciclo de la muestra de areniscas es irreversible, con una curva de enfriamiento que revela que durante el calentamiento de la muestra se ha generado magnetita adicional, probablemente a partir de los minerales paramagnéticos presentes en la muestra. En ninguna de estas muestras aparecen indicios claros que permitan identificar la fase de alta coercitividad que sabemos está presente en pequeñas cantidades. Probablemente, esto se debe al bajo campo aplicado (sólo 70 mT, por motivos instrumentales), que no es capaz de imanar significativamente esta fase de alta coercitividad.

Las muestras de la capa rojiza (LJ1+4+6 cm) y de la base de la capa de esférulas (LJ2+0+2 cm) son parecidas entre sí y muy distintas del resto de muestras analizadas. En los ciclos medidos a bajo campo ($H = 70$ mT), ambas presentan caídas muy fuertes en la curva de calentamiento por debajo de 80 - 100°C , sin duda debidas a la presencia de goethita. También parecen apuntarse caídas en 300 - 330°C , que serían también explicables por la presencia de goethita, que sufre deshidroxilación a hematites durante el calentamiento en este rango de temperaturas. Otra característica importante es que en ambas muestras se

observa un incremento de la imanación a partir de 330° C, alcanzándose un máximo relativo en 380-400° C y disminuyendo a partir de ahí progresivamente con un nuevo cambio de pendiente en torno a 580° C. Estas jorobas indican que el calentamiento está produciendo la transformación de algún mineral en magnetita/maghemita. El rango de temperaturas en el que se produce esta transformación parece demasiado bajo para que la fase precursora sea pirita o siderita, pero sí parece plenamente compatible con las temperaturas típicas de transformación de la lepidocrocita y otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos en maghemita o magnetita (ver Apéndice A.2). Las curvas de enfriamiento son distintas de las de calentamiento, como consecuencia de estas transformaciones irreversibles, tienen caídas en 550-600° C, indicando que se ha generado magnetita/maghemita, y son relativamente poco intensas, lo que indica que parte de las nuevas fases se han transformado a su vez en hematites, como es de esperar para la maghemita.

Los ciclos termomagnéticos medidos con $H=1$ T para la capa rojiza y la base de las esférulas son algo distintos de los medidos con $H=70$ mT. La presencia de goethita sigue siendo evidente, con caídas por debajo de 100° C y en 300-330° C. Pero las jorobas debidas a la transformación de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (o de la lepidocrocita) no aparecen o tan sólo se insinúan. Esto se explica porque con este elevado campo aplicado la importancia relativa de cualquier fase de baja coercitividad (como son la magnetita o la maghemita formadas a partir de estos oxi-hidróxidos) será mucho menor respecto a las fases de baja coercitividad. Esto, junto con el hecho de que las jorobas debidas a la creación de magnetita/maghemita en los ciclos medidos con $H=70$ mT son relativamente poco importantes (la imanación debida a estas nuevas fases es sensiblemente menor que la de la goethita original, incluso aunque su imanación de saturación es unos 2 órdenes de magnitud mayor), explica la desaparición de las jorobas en los ciclos medidos con $H=1$ T.

Interpretación de los resultados y discusión

Los resultados expuestos muestran que en La Lajilla se tiene una situación similar a la de El Mimbral: por encima de las capas de arenisca e intercalada dentro de los primeros centímetros de margas del Daniense aparece una capa rojiza cuyo comportamiento magnético está claramente dominado por fases de alta o muy alta coercitividad. En La Lajilla, la fase dominante en esta capa es claramente goethita, con leves indicios de la presencia de trazas de hematites (en las curvas de desimanación térmica de la IRM) y con evidencias (en los ciclos termomagnéticos) de la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (tipo ferrihidrita). Igual que en El Mimbral, una fracción de esta goethita se halla en estado superparamagnético debido a tamaños de grano/cristal muy finos. Las diferencias más significativas con El Mimbral son que la capa rojiza de La Lajilla es mucho más estrecha (sólo se observaron restos irregulares de 1-2 mm de espesor), que se encuentra intercalada en la base de las margas Velasco y no en la base de las margas arcillosas como en El Mimbral, y que en El Mimbral aparecen goethita y hematites con importancias relativas similares en la capa rojiza, no goethita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos como en La Lajilla. Esta última diferencia podría indicar que la capa rojiza de El Mimbral presenta mayores grados de maduración de los oxi-hidróxidos y la goethita originales, habiendo avanzado más en el proceso usual de transformación de estas fases en goethita con grados mayores de cristalinidad y finalmente en hematites (Cornell y Schwertmann, 2003).

Según este esquema, la capa rojiza de La Lajilla se encontraría en un estadio menos avanzado de transformación y su mineralogía representaría más fielmente la mineralogía original. Esto puede tener cierta importancia para explicar el origen de esta capa rojiza. Si se tratase de una capa sedimentaria de origen primario, por ejemplo a partir de material meteorítico rico en nanopartículas de hierro

posteriormente oxidadas durante la diagénesis, como proponen Wdowiak et al. (2001), Verma et al. (2001; 2002), Bhandari et al (2002), Ferrow et al. (2011a, b) o Vajda et al. (2015), en ambas secciones se habría depositado en el límite K-T, es decir hace 66 Ma, disponiéndose en ambas del mismo tiempo para que avanzase el proceso de maduración de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos. Esto haría menos probable que en la actualidad observásemos las diferencias mineralógicas detectadas. Si la capa se hubiese formado durante la diagénesis temprana de los sedimentos en condiciones reductoras se tendría un problema similar. Pero si el origen de la capa hubiese seguido el esquema avanzado para El Mimbrial (Figura 5.6.1.19), es decir debido a la alteración tardía de los materiales en un contexto de nivel freático cambiante por la erosión de una llanura aluvial y la incisión progresiva de los cursos de agua locales, en ese caso en ambas secciones habrían podido formarse capas similares en distintos momentos, con lo que en cada sección se dispondría de un tiempo diferente para el proceso de maduración de los oxi-hidróxidos.

Otra diferencia importante entre ambas secciones se refiere al comportamiento de la capa de esférulas del límite K-T. En El Mimbrial dicha capa presenta un comportamiento magnético similar al del resto de litologías, dominado por fases de baja coercitividad poco abundantes y sin características distintivas. En La Lajilla, por el contrario, las esférulas presentan imanaciones y coercitividades elevadas, indicando la presencia de abundante material ferromagnético de alta coercitividad, en especial la base de la capa de esférulas, donde en campo se apreció claramente la presencia de trazas irregulares de material rojizo. Este material ferromagnético de la base de las esférulas es también mayoritariamente goethita, con una fracción importante en estado superparamagnético, y es indistinguible magnéticamente de la goethita de la capa rojiza encontrada en la parte inferior de las margas danienses. Las características de la capa de esférulas de La Lajilla parecen mucho más compatibles con los resultados obtenidos por Schulte y Kontny (2005) en las capas esferulíticas de las secciones de La Sierrita y El Peñón, situadas en el NE de México al norte de La Lajilla. Estos autores reportaron la presencia de hematites y goethita en la capa de esférulas de estas secciones, minerales que dominaban el comportamiento ferromagnético de las muestras. En base a las relaciones texturales observadas petrográficamente, concluyeron que estos minerales de alta coercitividad se habían originado durante la alteración postdeposicional de los materiales originales de la capa de esférulas. Extrapolando este resultado a La Lajilla cabe concluir que la presencia de goethita y hematites en la capa de esférulas, especialmente la abundante goethita detectada en el contacto con las margas inferiores, es resultado de la alteración postdeposicional de los materiales originales, que ha sido responsable también de transformar las esférulas de vidrio de impacto originales en esférulas de calcita y clorita, principalmente.

La similitud con El Mimbrial, donde los datos geoquímicos sugieren que la capa rojiza situada por encima de las areniscas no es primaria y que la goethita y la hematites en ella contenidas no proceden de material meteorítico original, la abundancia de goethita y hematites de alteración en la capa de esférulas y también el hecho de que la goethita que aparece en la banda de alteración de la base de las esférulas es magnéticamente indistinguible de la detectada en la capa rojiza, todos estos hechos sugieren que la capa rojiza de La Lajilla es también resultado de la alteración postdeposicional de los sedimentos. Su localización aproximada cerca del horizonte con mayor abundancia de material meteorítico de grano fino podría por tanto no deberse a un origen común, sino a la presencia del paquete de areniscas justo por debajo y al contraste litológico y su influencia en los procesos de alteración y precipitación de oxi-hidróxidos de hierro secundarios.

Aunque los argumentos expuestos parecen apuntar a un origen tardío de las capas rojizas en La Lajilla y El Mimbrial, no se puede descartar completamente su formación durante la diagénesis temprana de los sedimentos en condiciones reductoras. Como se indicó en la descripción de las secciones (Capítulo 4), el

paquete de areniscas está formado por sedimentos marinos de grano grueso procedentes de ambientes más someros y arrastrados mar adentro por la acción de las corrientes turbidíticas o los flujos sedimentarios de gravedad disparados por el impacto de Chicxulub a lo largo de los márgenes continentales de Norteamérica y en especial del Golfo de México. Además, en la mitad inferior de las areniscas se observan numerosos restos vegetales macroscópicos fosilizados, lo que indica que el material arrastrado incluía abundante material terrestre, probablemente arrastrado por los tsunamis producidos por el impacto (Alvarez et al., 1992; Smit et al., 1992a, 1996). Esto significa que el material que forma las areniscas contenía abundante materia orgánica y se emplazó de golpe. Por tanto, no sería descartable que la degradación de este aporte repentino de materia orgánica produjese condiciones subóxicas/anóxicas y reductoras en el sedimento, con la consiguiente solubilización del hierro en forma de Fe^{2+} , su difusión en la columna sedimentaria y su reprecipitación en forma de oxi-hidróxidos de hierro (Fe^{3+}) en la parte más alta de la columna, es decir encima de las areniscas, donde el contenido de oxígeno de las aguas intersticiales y por tanto el potencial redox fuese mayor. Esta situación sería similar a la descrita para Blake Nose, donde la capa limonítica, de muy probable origen diagenético, descansa directamente sobre la capa de esférulas al no existir en dicha sección ningún paquete similar a las areniscas del NE de México. No obstante, Alegret et al. (2001; 2002) concluyen que el estudio de los foraminíferos bentónicos en las secciones del NE de México no indica el establecimiento de condiciones subóxicas o anóxicas en el límite K-T de estas secciones.

Hay que mencionar que al igual que en El Mimbral, en La Lajilla tampoco hay evidencias magnéticas de la presencia de las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni. Bohor (1996) detectó algunos cristales de espinelas meteoríticas en las margas arcillosas situadas sobre las areniscas, pero en un número muy bajo. Su trabajo no proporciona ningún dato cuantitativo sobre su abundancia, pero en todo caso ésta es menor que en El Mimbral, donde el máximo detectado por Rocchia et al. (1996a) es de ~300 espinelas/g. Esta baja abundancia hace que, al igual que en El Mimbral, la señal magnética de las espinelas quede enmascarada por la del resto de minerales de las muestras. El resto de litologías de La Lajilla (margas maastrichtienses y danienses, areniscas) se comporta de modo muy similar a El Mimbral. En el caso de La Lajilla no se puede detectar el incremento en los tamaños de grano típicos de la capa de esférulas y las areniscas inferiores respecto a las margas maastrichtienses y danienses, tal y como sí se hizo en El Mimbral, debido a que la alteración de las esférulas y la generación de fases de alta coercitividad han oscurecido completamente la señal de las fases detríticas de baja coercitividad.

5.6.3. El Mulato

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

La variación estratigráfica de los cuatro parámetros magnéticos usuales en El Mulato se recoge en las Figuras 5.6.3.1 (columna estratigráfica completa) y 5.6.3.2 (ampliación centrada en la capa de esférulas). Los valores numéricos pueden consultarse en la Tabla A.1.20 del Apéndice A.1. Se observa que la parte inferior de la capa de esférulas, que como se vio en la descripción de la sección (apartado 4.2.17) presenta coloraciones anaranjadas o rojizas, está asociada a valores altos de susceptibilidad, relativamente altos de IRM_{500mT} , valores muy elevados de la coercitividad de la remanencia y valores muy bajos de S_{100mT} (que se hacen incluso negativos). Esto indica que estas muestras están enriquecidas en material ferromagnético de alta o muy alta coercitividad. Los valores de IRM_{500mT} de estas muestras no son los más elevados de la sección (véase la muestra situada más abajo en la columna, o las muestras de las areniscas inferiores), pero sí lo son sus valores de H_{cr} .

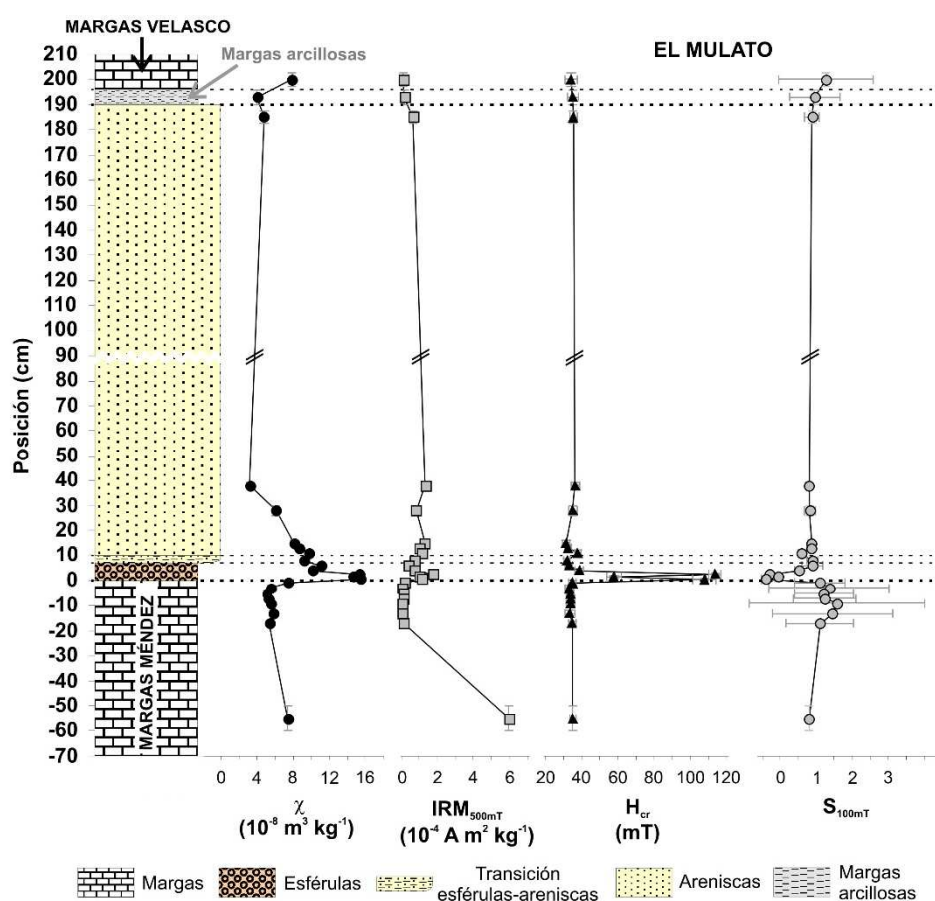


Figura 5.6.3.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de El Mulato.

A diferencia de lo observado en El Mimbral y La Lajilla, en El Mulato no se aprecia ningún pico en ninguno de los parámetros ni en el intervalo de margas arcillosas por encima de las areniscas ni en los primeros cm de las margas Velasco. Esto parece indicar la ausencia de una capa rica en goethita (y hematites) en esta posición estratigráfica para El Mulato. No obstante, hay que recalcar que esta parte de la sección no fue muestreada con detalle, por lo que esta conclusión debe ser considerada meramente tentativa. Aunque en campo no se apreció ninguna capa rojiza por encima de las areniscas, no es

completamente descartable que existan restos de una capa muy fina, como en La Lajilla, y que no hayan sido muestreados correctamente.

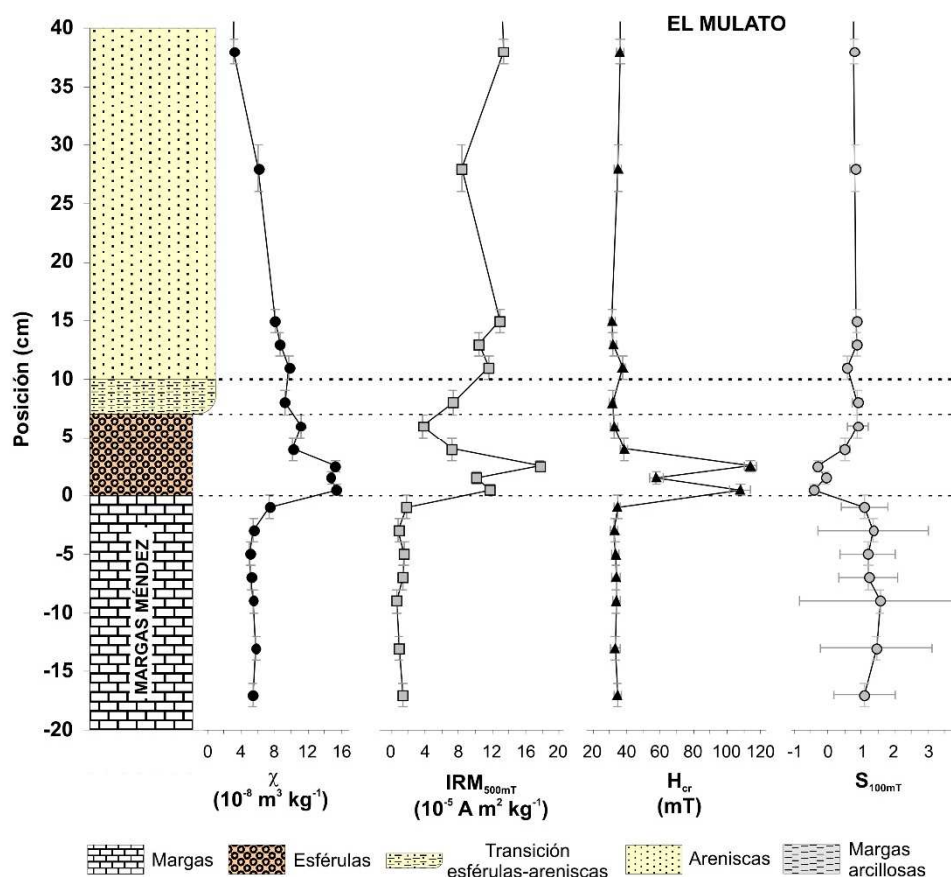


Figura 5.6.3.2. Ampliación de la figura anterior centrada en la capa de esférulas.

Curvas de IRM

Se midieron ciclos de remanencia para todas las muestras de El Mulato haciendo uso del *Coercivity Spectrometer*, con campos máximos de 500 mT. Las curvas de adquisición de la IRM obtenidas a partir de estos ciclos se representan en la Figura 5.6.3.3 clasificadas por litologías, tanto en escala lineal (arriba) como logarítmica (abajo).

Todas las muestras de margas maastrichtienses, margas danienses, margas arcillosas y todas las areniscas menos una (EM+10+12 cm) se comportan de modo muy parecido, con una curva de IRM dominada por una fase de baja coercitividad que satura alrededor de 150 mT. Todas ellas presentan también una pequeña contribución de alta coercitividad, responsable del incremento paulatino de la IRM por encima de 150 mT y de que las curvas no lleguen a saturar en el campo máximo de 500 mT (aunque muchas se encuentran muy cerca de la saturación en ese campo). La muestra de la zona de transición entre la capa de esférulas y el paquete de areniscas (EM+7+9 cm) se comporta de este mismo modo, así como la muestra de la parte más alta de la capa de esférulas (EM+5+7 cm). La muestra más baja del paquete de areniscas (EM+10+12 cm) presenta una importancia de la fase de alta coercitividad apreciablemente mayor, lo que se refleja también en su valor algo mayor de la coercitividad de la remanencia (Figura 5.6.3.2).

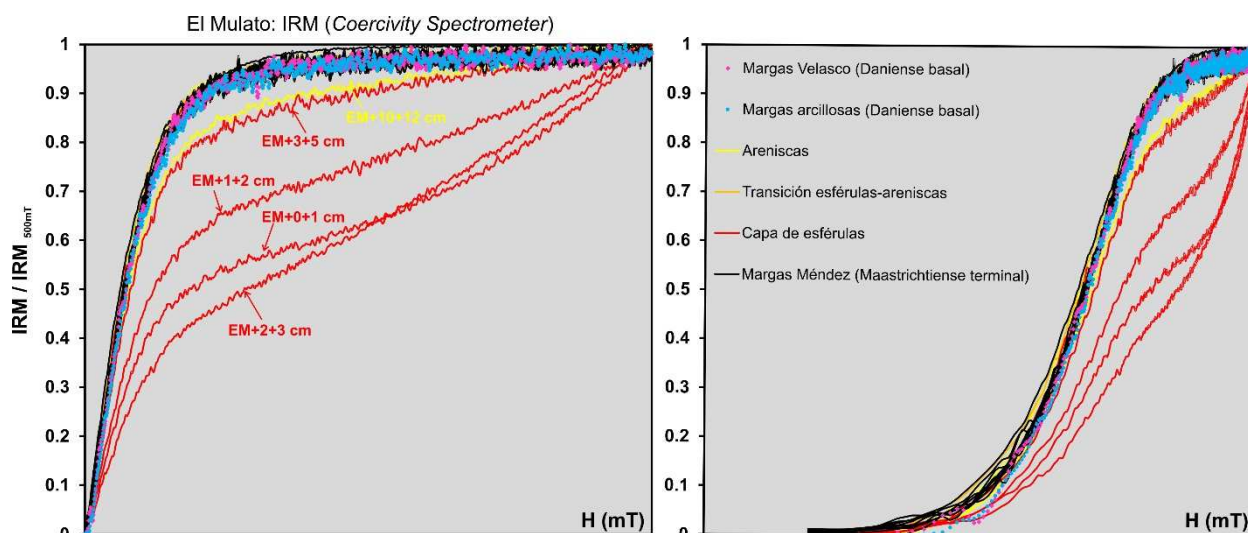


Figura 5.6.3.3. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM para todas las muestras de El Mulato, clasificadas por litologías. Las curvas son las de desimanación DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, escala de campo aplicado logarítmica.

Las curvas de IRM del resto de muestras de la capa de esférulas revelan la presencia de dos fases, una de baja y otra de alta o muy alta coercitividad, y las diferencias entre ellas consisten en la importancia relativa de cada una de estas fases, aunque todas ellas tienen en común que la fase de alta/muy alta coercitividad es responsable de un porcentaje significativo o incluso mayoritario de la IRM. El orden de las muestras en cuanto a valores de su H_{cr} se refleja en las curvas de IRM, con una mayor importancia relativa de la fase de alta coercitividad en las muestras con mayor H_{cr} .

Para la muestra de la capa de esférulas con mayor valor de H_{cr} (EM+2+3 cm) se obtuvo una curva de adquisición de la IRM haciendo uso de un imanador de pulsos, lo que permite alcanzar campos máximos de 2.15 T. El resultado aparece en la Figura 5.6.3.4. Se observa que la fase de alta/muy alta coercitividad domina la IRM de la muestra y está muy lejos de la saturación incluso en 2.15 T.

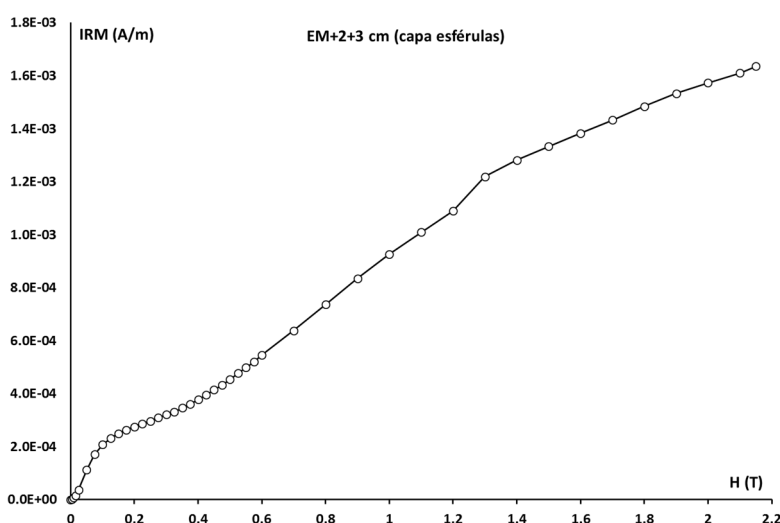
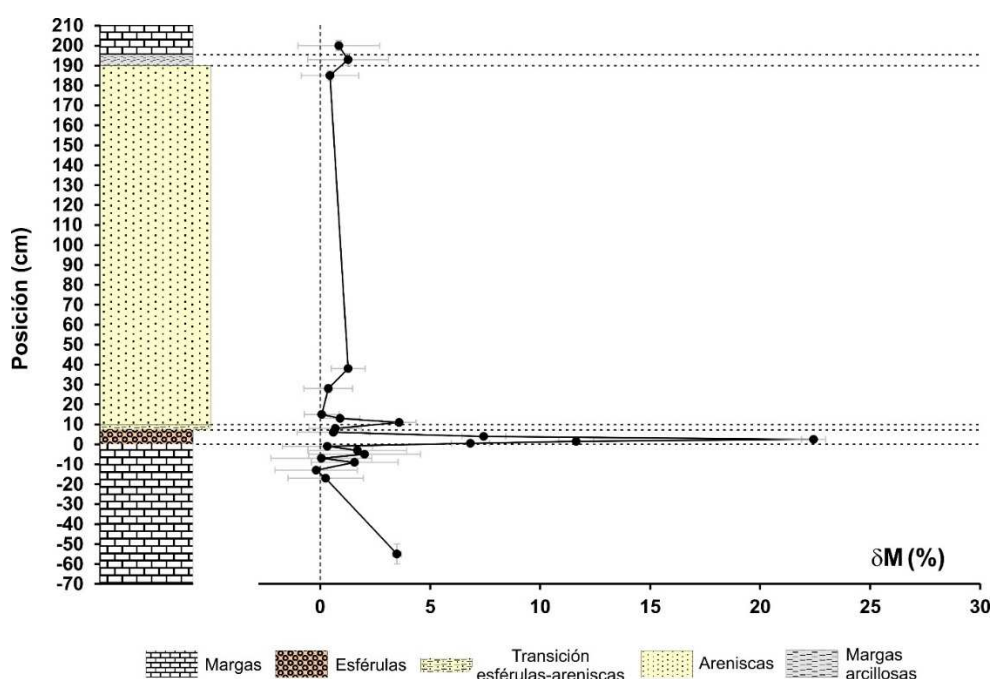


Figura 5.6.3.4. Curva de adquisición de la IRM de la muestra EM+2+3 cm (esférulas), obtenida con un imanador de pulsos y alcanzando un campo máximo aplicado de 2.15 T.

Otra diferencia que se observa entre los dos conjuntos de muestras (las dominadas por la fase de baja coercitividad frente a aquellas en que la fase de alta coercitividad es igual o más importante) se refiere

a la relajación experimentada por la IRM durante la rama de relajación del ciclo de remanencia (en la que el campo aplicado disminuye desde 500 hasta 0 mT). Al igual que se observó en La Lajilla, cuanto mayor contribución tiene la fase de alta coercitividad, mayor es la relajación observada en la IRM. Esta relajación comienza en cuanto el campo empieza a disminuir, de donde se concluye que afecta a la fase de alta coercitividad. La Figura 5.6.3.5 muestra la variación estratigráfica del parámetro δM , con el que se cuantifica dicha relajación. Las muestras con mayores valores de δM son precisamente las de la mitad inferior de la capa de esférulas, muy especialmente la muestra EM+2+3 cm, con un valor de $\delta M = 22.4 \pm 0.5\%$, siendo esta muestra la que presenta también un valor de H_{cr} mayor. Todo esto indica que una parte importante de la fase de alta coercitividad que domina la IRM de las muestras de alta coercitividad se encuentra en estado superparamagnético en una escala de tiempo del orden de minutos. Se concluye de aquí que una fracción importante del material ferromagnético de alta coercitividad de las muestras de la parte baja de la capa de esférulas tiene tamaños de grano/cristal muy finos.



mineralogía magnética de las muestras de la mitad inferior de la capa de esférulas está dominada por goethita y hematites de alta coercitividad.

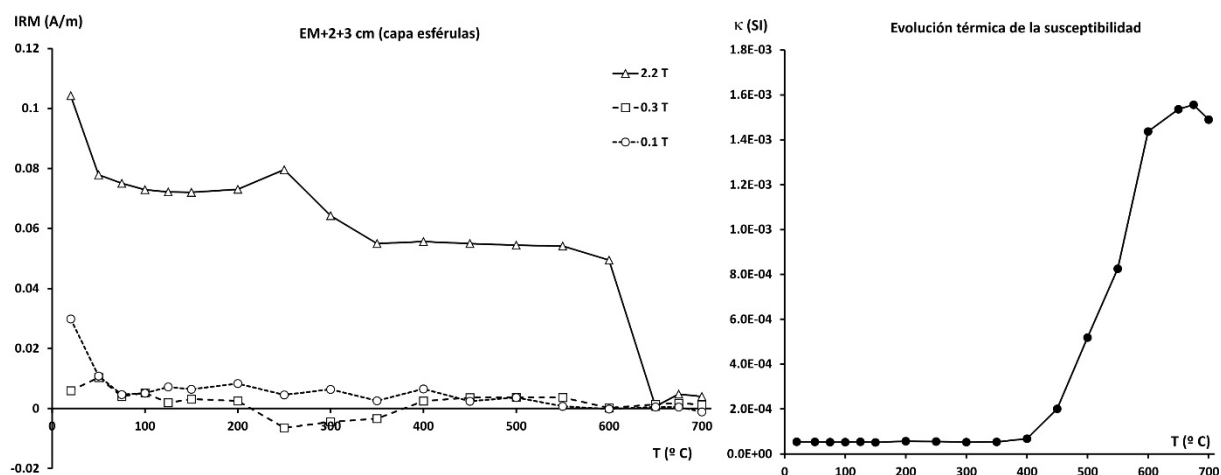


Figura 5.6.3.6. Izquierda: curvas de desimantación térmica de la IRM impartida en tres ejes ortogonales para la muestra EM+2+3 cm (esférulas). Derecha: evolución de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura durante la desimantación térmica.

Ciclos de histéresis

Se midieron ciclos de histéresis para todas las muestras de El Mulato con el *Coercivity Spectrometer*, alcanzando un campo máximo de 500 mT. Los resultados para muestras representativas de las distintas litologías pueden observarse en la Figura 5.6.3.7, donde se representan tanto los datos brutos (en negro) como los ciclos corregidos por fracción paramagnética (en rojo). Esta corrección se realizó ajustando los ciclos a una recta por encima de 250 mT y restando la tendencia calculada. A pesar del ruido de los ciclos a campos altos, la corrección realizada es adecuada y permite calcular los parámetros de histéresis corregidos (H_c y M_s), que junto con los parámetros de remanencia (H_{cr} y M_{rs}) permiten representar un diagrama de Day para todas las muestras (Figura 5.6.3.8). La anchura de los ciclos corregidos (es decir el valor H_c) correlaciona perfectamente con los valores de H_{cr} y por tanto con la importancia relativa de la fase de alta coercitividad, como era esperable.

En el diagrama de Day se observa que casi todas las muestras, independientemente de su litología, caen en la región PSD, sobre las curvas de mezcla SD+MD para la magnetita de Dunlop (2002). Esto indica que la fase de baja coercitividad que domina el comportamiento de estas muestras es probablemente magnetita o titanomagnetita, con pequeñas variaciones en el tamaño de grano que hacen que las muestras muestren algo de dispersión a lo largo de las curvas de mezcla. Las únicas muestras que difieren en su comportamiento son precisamente las de la parte baja de la capa de esférulas (EM+0+1 cm, EM+1+2 cm y EM+2+3 cm), que aparecen claramente desplazadas hacia la derecha de esta región. Su posición en el diagrama de Day es compatible con la de diversas muestras ricas en goethita (Peters y Dekkers, 2003; Figura 3.6). Además, el grado de desplazamiento hacia la derecha parece correlacionar con el valor de H_{cr} de estas tres muestras. La muestra situada en la parte más baja de las areniscas (EM+10+12 cm), que hay que recordar tiene una contribución de alta coercitividad apreciable, aparece también algo desplazada hacia la derecha de la zona ocupada por el resto de muestras de arenisca, lo que parece indicar que esa contribución de alta coercitividad se debe también principalmente a la presencia de goethita.

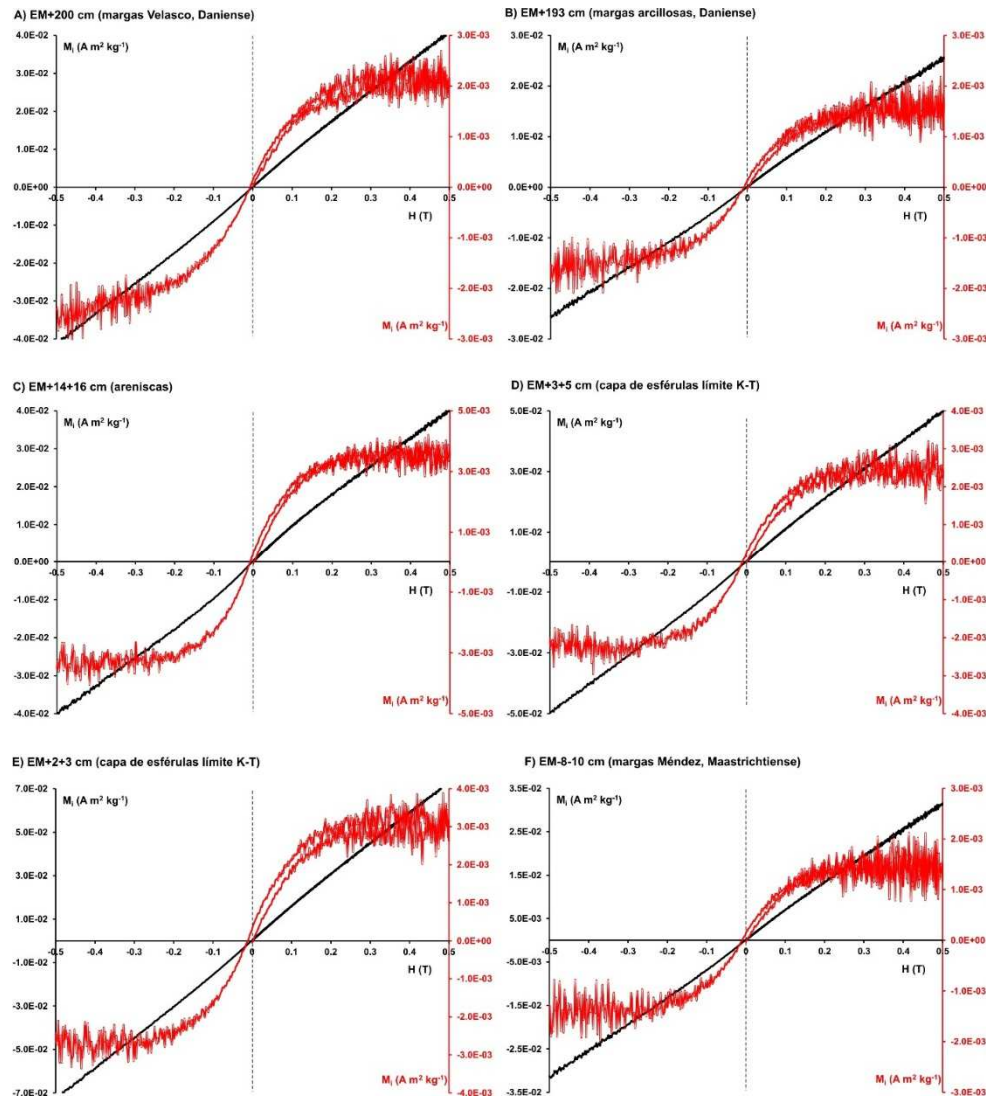


Figura 5.6.3.7. Ciclos de histéresis para varias muestras representativas de El Mulato. En negro, los datos brutos. En rojo, los ciclos corregidos por fracción paramagnética.

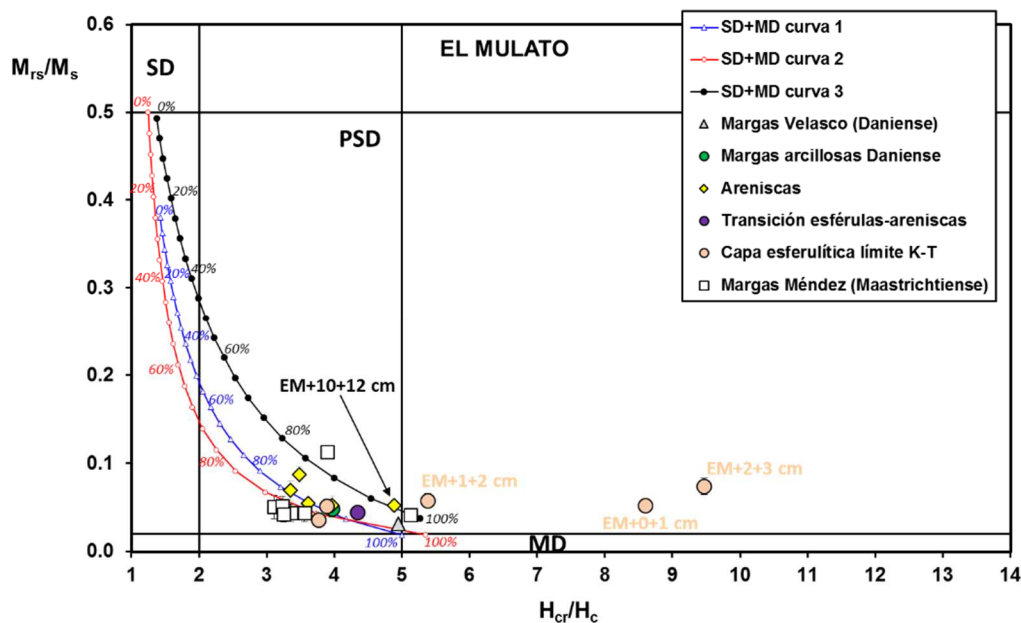


Figura 5.6.3.8. Diagrama de Day para todas las muestras de El Mulato. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita son los calculados por Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

Se midieron ciclos termomagnéticos para cuatro muestras representativas de El Mulato. Todos ellos se midieron con tasas de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min, con campos magnéticos externos de 1 T y con temperaturas máximas de $\sim 800^\circ\text{C}$. Los resultados aparecen en la Figura 5.6.3.9. El comportamiento de todas las muestras está muy controlado por la fracción paramagnética, que hace que la disminución de la imanación sea paulatina, cóncava hacia arriba en los casos más claros de dominio de la fracción paramagnética, y que las caídas abruptas debidas a las distintas transiciones magnéticas o mineralógicas sean difíciles de apreciar con claridad. La muestra más dominada por la fracción paramagnética es la de las margas arcillosas situadas sobre el paquete de areniscas (EM+193 cm, Figura 5.6.3.9 B), cuyo comportamiento es además reversible. También prácticamente reversible es el ciclo de la muestra de margas maastrichtienses (EM-50-60 cm), en cuya curva de calentamiento se aprecia una caída algo más abrupta por debajo de 600°C . Esto indica que la fase de baja coercitividad que domina esta muestra es probablemente magnetita y/o titanomagnetita.

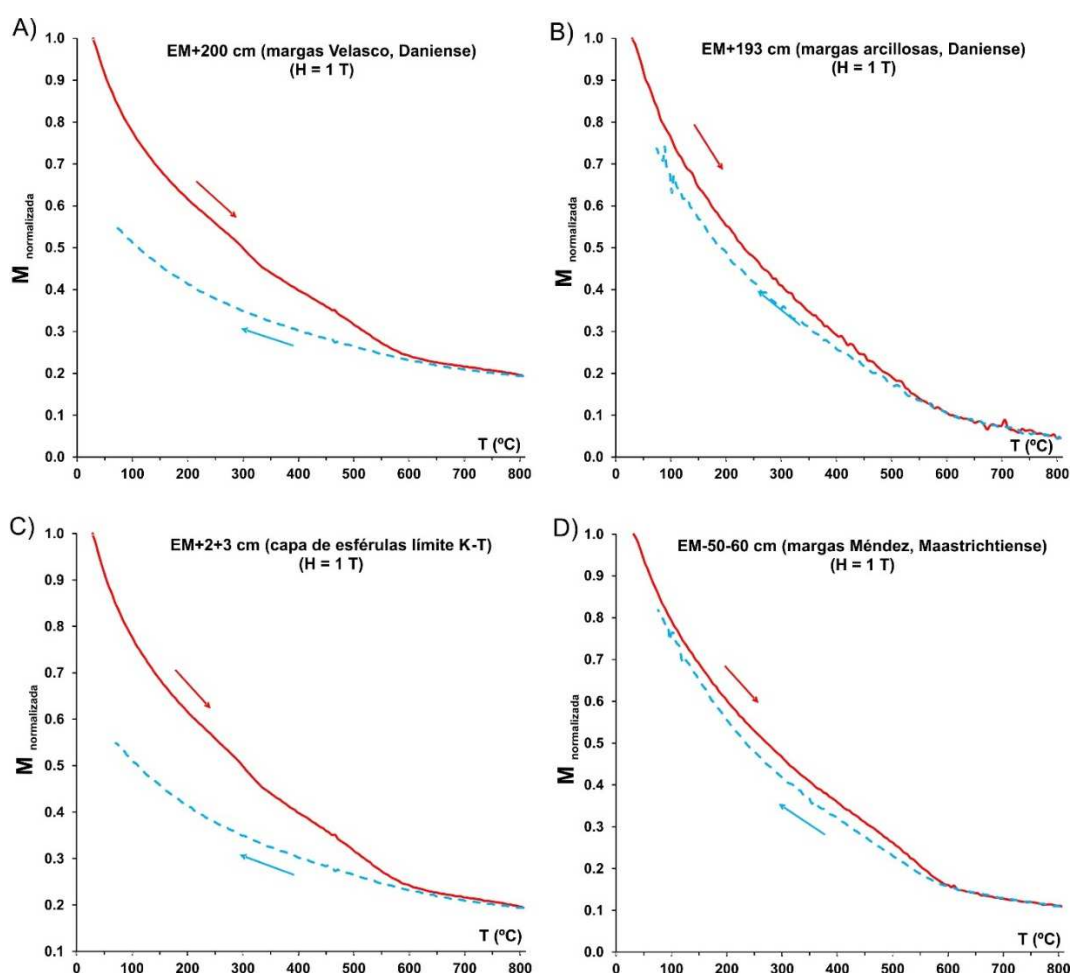


Figura 5.6.3.9. Ciclos termomagnéticos para varias muestras de El Mulato. Todas las muestras se midieron con $H=1\text{ T}$, con una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y con una temperatura máxima de 800°C .

Las otras dos muestras (margas danienses y capa de esférulas) se comportan de modos similar entre sí: se aprecian descensos más fuertes de la imanación por debajo de $\sim 100^\circ\text{C}$ y caídas alrededor de 300°C . Ambas características se deben a la presencia de goethita. También se observan caídas en el rango $500\text{--}600^\circ\text{C}$, lo que indica que la fracción de baja coercitividad presente en estas muestras es probablemente magnetita o titanomagnetita con grados bajos de sustitución catiónica. En el ciclo termomagnético de la muestra de la capa de esférulas (EM+2+3 cm) no se aprecia ninguna caída entre 600

y 700° C, como sería esperable por la hematites que sabemos está presente en la muestra (esto se deduce del experimento de desimanación térmica de la IRM). Es posible que la señal debida a esta hematites se vea oscurecida por la señal de la fracción paramagnética. Los ciclos de ambas muestras (esférulas y margas Velasco) son irreversibles, con imanaciones menores en las curvas de enfriamiento, lo que parece indicar que la señal de la hematites neoformada a partir de la goethita durante el calentamiento es también menor que la del resto de fases de la muestra.

Interpretación de los resultados y discusión

En El Mulato no se ha identificado ninguna capa rojiza ni en las margas arcillosas ni en los primeros centímetros de margas danienses sobre el paquete de areniscas, a diferencia de El Mimbral y La Lajilla. No se puede descartar que esto se deba a un muestreo incompleto de esta parte de la sección en El Mulato, aunque lo cierto es que los datos disponibles apuntan en contra de la existencia de dicha capa en esta sección. En dicha posición estratigráfica (primeros centímetros de material por encima de las areniscas) no se ha detectado ninguna anomalía magnética ni ninguna señal clara de la presencia de espinelas meteoríticas. Tampoco se han detectado señales de estas espinelas en el resto de posiciones estratigráficas de la sección. Esto es coherente con lo que sabemos de las secciones del NE de México en las que se han reportado resultados sobre la presencia de espinelas meteoríticas, con máximos de 300 espinelas/g en El Mimbral (Rocchia et al., 1996a) y sólo algunas espinelas en La Lajilla (Bohor, 1996). En estas secciones tanto la concentración absoluta como el flujo integrado a toda la columna estratigráfica (espinelas/cm²) son muy bajos (varios órdenes de magnitud menores) comparados con los valores típicos de secciones distales como Caravaca o El Kef. Por ello, la ausencia de una señal magnética clara debida a la presencia de estas espinelas es esperable en las secciones del NE de México. No se ha encontrado ningún trabajo en la bibliografía que reporte resultados sobre la búsqueda de espinelas meteoríticas en El Mulato, pero dada la gran similitud entre las diversas secciones del NE de México cabe esperar que se comporte de forma parecida a El Mimbral o La Lajilla.

Las únicas muestras de El Mulato con un comportamiento magnético distinto son las de la mitad inferior de la capa de esférulas del límite K-T. A diferencia del resto de litologías de la sección, que se encuentran dominadas por fases de baja coercitividad tipo magnetita o titanomagnetita con contribuciones menores y variables de alta coercitividad, las muestras de la parte inferior de las esférulas tienen un comportamiento magnético dominado por fases de alta coercitividad. Estas fases, en virtud de los experimentos termomagnéticos y de desimanación térmica de la IRM pueden ser identificadas con claridad como una mezcla de goethita y hematites, parte de las cuales se halla en estado superparamagnético y tiene por tanto tamaños de grano/cristal muy finos. Hay que recordar que la parte inferior de la capa de esférulas, donde se detectan estas fases magnéticas, presenta en campo un coloración rojiza o anaranjada muy evidente. Esta situación es muy similar a lo que se ha visto en La Lajilla, donde diversas muestras de la capa de esférulas, especialmente de su parte inferior (contacto rojizo con las margas Méndez), presentaban igualmente una mineralogía dominada por una fase de muy alta coercitividad que fue identificada como goethita, parte de la cual también se encontraba en estado superparamagnético. Las características de la capa de esférulas de El Mulato, como ocurre con La Lajilla, parecen compatibles con los resultados obtenidos por Schulte y Kontny (2005) en las capas esferulíticas de las secciones cercanas de La Sierrita y El Peñón, donde reportaron la presencia de hematites y goethita. Como ya se ha dicho, estos autores concluyeron que estos minerales de alta coercitividad se habían originado durante la alteración post-deposicional de los materiales originales de la capa de esférulas. Extrapolando este resultado a El Mulato cabe concluir que la presencia de abundante goethita en la parte baja de la capa de esférulas es probablemente resultado de la alteración postdeposicional de los materiales originales.

5.6.4. El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote

Variación estratigráfica de los parámetros magnéticos

Las Figuras 5.6.4.1, 5.6.4.2, 5.6.4.3 y 5.6.4.4 recogen la variación estratigráfica de distintos parámetros magnéticos para las secciones de El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote, respectivamente. Los datos numéricos correspondientes pueden consultarse en las Tablas A.1.21, A.1.22, A.1.23 y A.1.24 del Apéndice A.1. Se han representado las variaciones de la susceptibilidad, la IRM_{500mT} , la coercitividad de la remanencia, el cociente S_{100mT} y además el parámetro δM de relajación de la IRM.

En El Peñón, como se explicó en el apartado de descripción de la sección (apartado 4.2.18), las muestras se tomaron en dos tramos distintos: las muestras etiquetadas como EP1 corresponden a la parte baja del corte (margas maastrichtienses, esférulas y parte baja de las areniscas); y las muestras EP2 son de la parte alta del corte (limolitas y areniscas superiores). La posición de todas ellas se ha recalculado con un origen común situado en el límite K-T (base de la capa esferulítica), aunque la nomenclatura de las muestras EP2 mantiene su posición respecto a la base de la capa de areniscas intercalada entre las dos limolitas superiores. En el peñón (Figura 5.6.4.1) se observa que las muestras de esférulas rojizas presentan valores elevados de susceptibilidad, IRM_{500mT} y muy elevados de H_{cr} , así como valores muy bajos (incluso negativos) de S_{100mT} . Esto indica que dichas muestras se encuentran enriquecidas en material ferromagnético de alta o muy alta coercitividad. Las esférulas blanquecinas intercaladas en la capa de esférulas principal y en los últimos centímetros de margas Méndez, por el contrario, presentan valores de los parámetros similares al resto de muestras de la sección: susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} relativamente bajos, y valores de S_{100mT} próximos a la unidad, todo ello indicativo de una baja concentración de fases ferromagnéticas de baja coercitividad.

La muestra EP2-6-8 cm, situada 343 cm por encima del límite K-T en la mitad superior de la primera capa de limolitas, se comporta de un modo distinto al resto: presenta altas susceptibilidad e IRM_{500mT} , así como un valor de H_{cr} bajo (19 ± 2 mT). La muestra situada inmediatamente por debajo de ella en la capa de limolitas (EP2-11-13 cm, 337 cm por encima del límite K-T) tiene valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} bajos, pero la coercitividad de la remanencia es similar o incluso menor (15 ± 2 mT). Hay una tercera muestra, EP1+16+18 cm, situada en el interior de la capa de esférulas principal, que se comporta igual con $H_{cr} = 14 \pm 2$ mT. Esto parece indicar que en ese horizonte de limolitas y en ese nivel de la capa de esférulas hay un enriquecimiento relativo en material ferromagnético de baja coercitividad. En principio cabría pensar en la posibilidad de que esta señal magnética se debiera a la presencia en cantidades apreciables de espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, de baja coercitividad. Como sabemos, estas espinelas han sido detectadas en horizontes equivalentes a las limolitas de El Peñón en otras secciones mexicanas, como El Mimbral (Rocchia et al., 1996a), aunque en ese caso no se detectaron magnéticamente debido a su baja concentración. Por el contrario, no se ha reportado ningún enriquecimiento en espinelas en los horizontes esferulíticos de las secciones mexicanas, ya que estos horizontes proceden fundamentalmente de material terrestre excavado por el impacto y son pobres en la fracción meteorítica. Estos valores de coercitividad de la remanencia parecen similares a los de la lámina de impacto de las secciones de Agost (17 ± 1 mT), Caravaca (14 ± 1 mT) o Zumaya (21 ± 1 mT), donde la señal magnética está claramente dominada por fases de baja coercitividad que pueden asociarse a las espinelas meteoríticas. Más adelante se volverá a tratar esta posibilidad. Otro resultado obtenido en El Peñón es que las muestras dominadas por fases de alta coercitividad (esférulas rojizas) presentan también valores elevados del parámetro δM de relajación de la IRM. El valor máximo de δM es muy elevado ($52 \pm 1\%$) y coincide con la muestra de mayor coercitividad de la remanencia (EP1+4+6 cm). Esto permite concluir que una fracción muy importante del material de alta coercitividad presente en

las esférulas rojizas se encuentra en estado superparamagnético y corresponde por tanto a tamaños de grano finos.

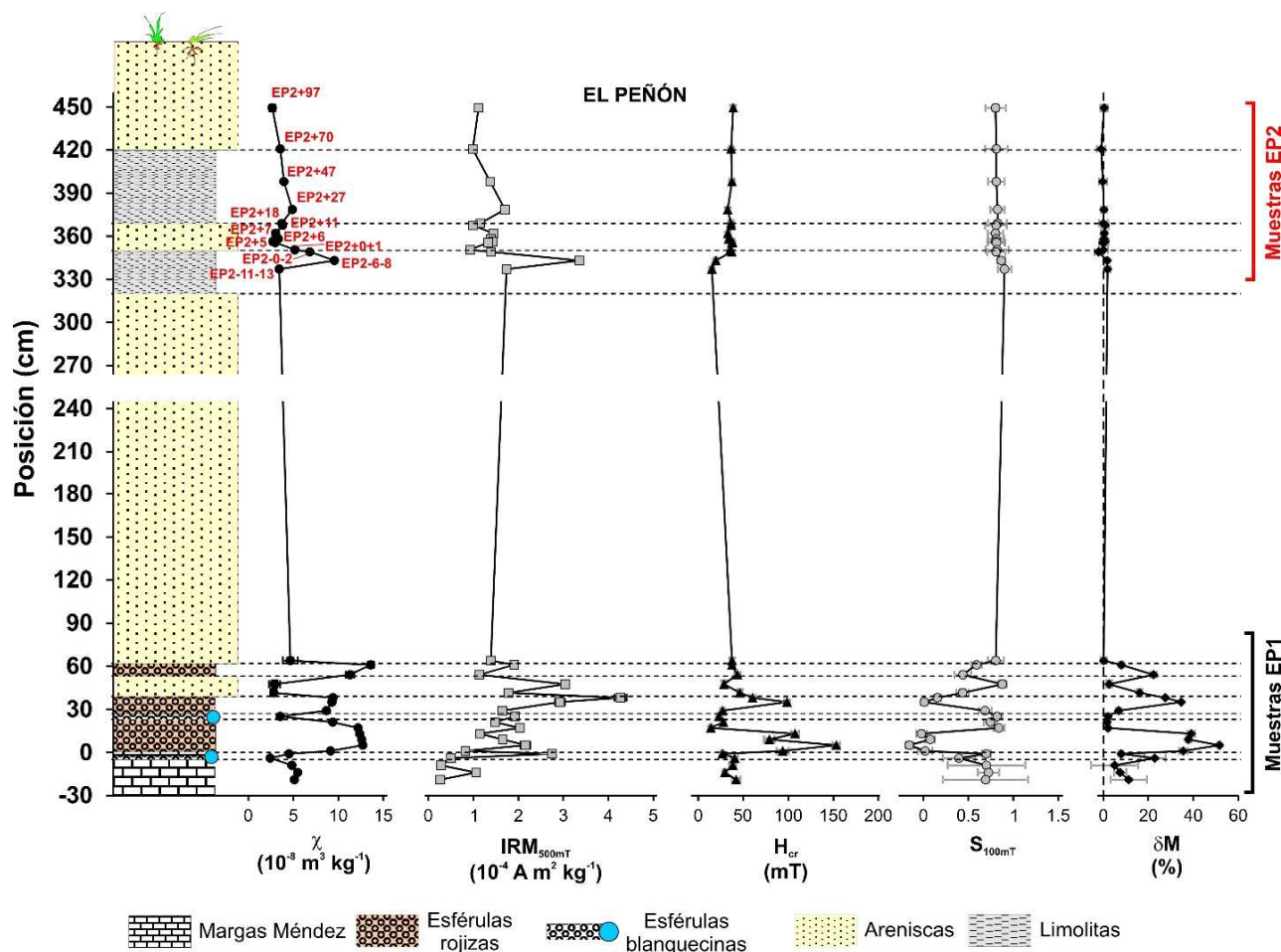


Figura 5.6.4.1. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de El Peñón. Nótese que hay dos capas muy finas de esférulas blanquecinas, una de ellas situada 3-5 cm por debajo del límite K-T (intercalada en las margas Méndez) y la otra 23-27 cm por encima del límite (intercalada en la capa de esférulas rojiza principal). En rojo se han señalado las muestras EP2 de la parte superior del corte.

En Rancho Nuevo (Figura 5.6.4.2) encontramos también un conjunto de muestras con valores elevados de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} , asociados a valores bajos de S_{100mT} y a valores elevados de ΔM . A diferencia de El Peñón, en Rancho Nuevo este horizonte enriquecido en material ferromagnético de alta coercitividad, con una fracción apreciable superparamagnética de grano fino, no se encuentra en la capa de esférulas, sino principalmente en los últimos 5 cm de las margas alteradas con coloración rojiza situadas justo por debajo de ella. Además de estas margas alteradas, el primer cm de la capa de esférulas también parece estar enriquecido en esta fase, aunque con valores de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} algo menores que los detectados en el pico de las margas alteradas. El resto de las muestras se comporta de forma similar entre sí, con valores relativamente bajos de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} , asociados a valores de S_{100mT} cercanos a la unidad y valores algo menores de ΔM , todo lo cual indica que en el resto de muestras la fracción ferromagnética es escasa y está dominada por minerales de baja coercitividad.

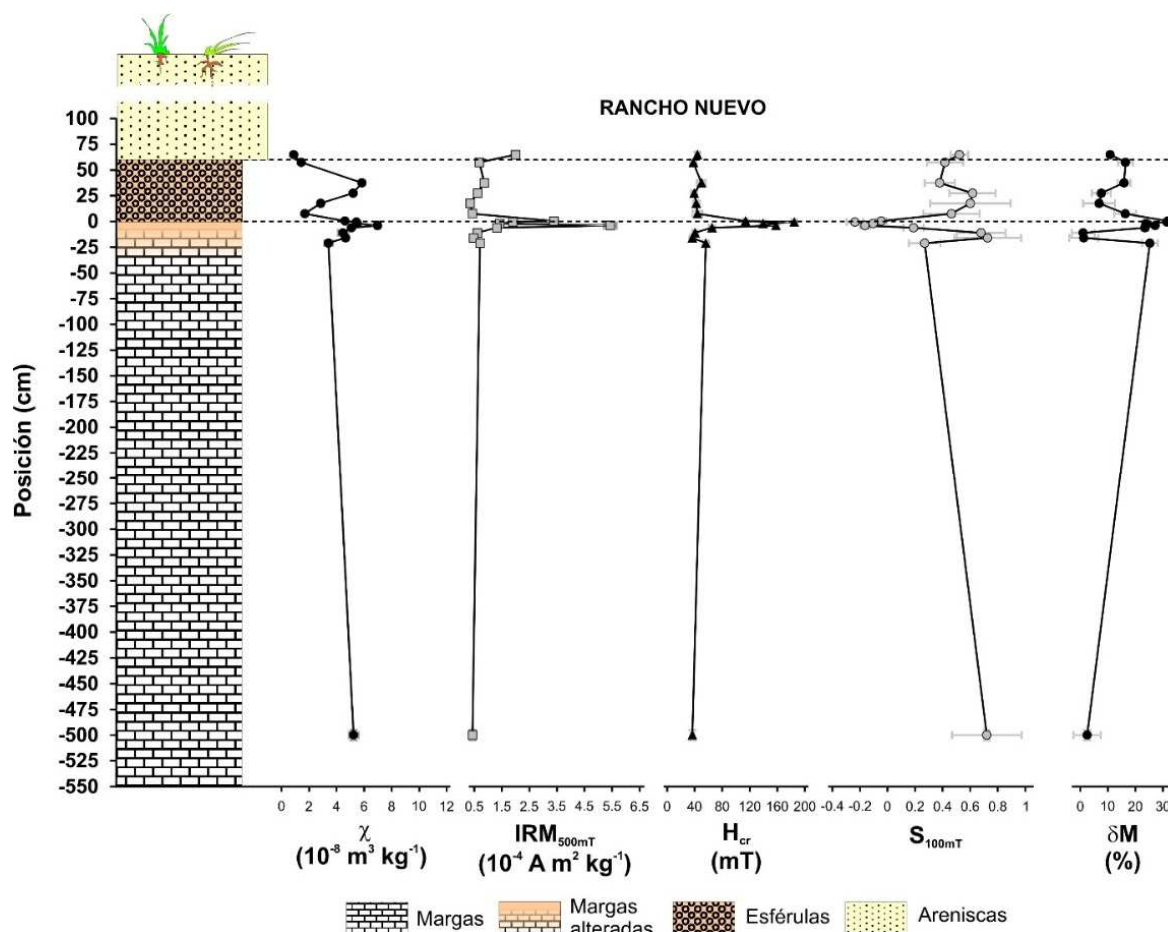


Figura 5.6.4.2. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Rancho Nuevo.

En Los Ramones (Figura 5.6.4.3), como se vio en el apartado de descripción de la sección (Capítulo 4, apartado 4.2.18), no hay ninguna capa de esférulas bien preservada. En este caso, encontramos dos muestras donde simultáneamente se detectan valores relativamente elevados de IRM_{500mT} y H_{cr} , así como valores bajos de S_{100mT} . De ellas, la muestra con mayor coercitividad de la remanencia corresponde a las partes rojizas de la capa de bentonitas situada 50 cm por debajo del paquete de areniscas (muestra LR-50cmBAL). La muestra gemela procedente de la misma capa pero sin signos tan evidentes de alteración (LR-50cmB), presenta valores de IRM_{500mT} y de H_{cr} mucho menores, lo que indica que el enriquecimiento en material ferromagnético de alta coercitividad se debe a la presencia del propio material rojizo de alteración. La segunda muestra enriquecida en material de alta coercitividad es la situada más arriba en la columna estratigráfica (LR6ARE), justo en el techo de las areniscas. Muy probablemente, en este caso también se debe a la presencia de minerales de alta coercitividad producidos por la alteración o meteorización de los materiales, ya que esta muestra se encuentra en la zona más afectada por la acción de las aguas meteóricas y de la vegetación. El resto de areniscas presenta valores relativamente altos de susceptibilidad e IRM_{500mT} , pero valores bajos de H_{cr} , indicando un predominio de fases de baja coercitividad muy probablemente de origen detrítico. Otra muestra que presenta indicios de minerales de alta coercitividad, aunque en menor grado que las dos muestras ya mencionadas, es la de las margas Méndez situadas 6.5 m por debajo del paquete de areniscas. Los valores del parámetro de relajación de la IRM en Los Ramones son fluctuantes y menos característicos que en otras secciones, detectándose los mayores valores (de hasta el 24%) en las partes alterada de la capa superior de bentonitas, en la capa intermedia de bentonitas y en el techo de las areniscas.

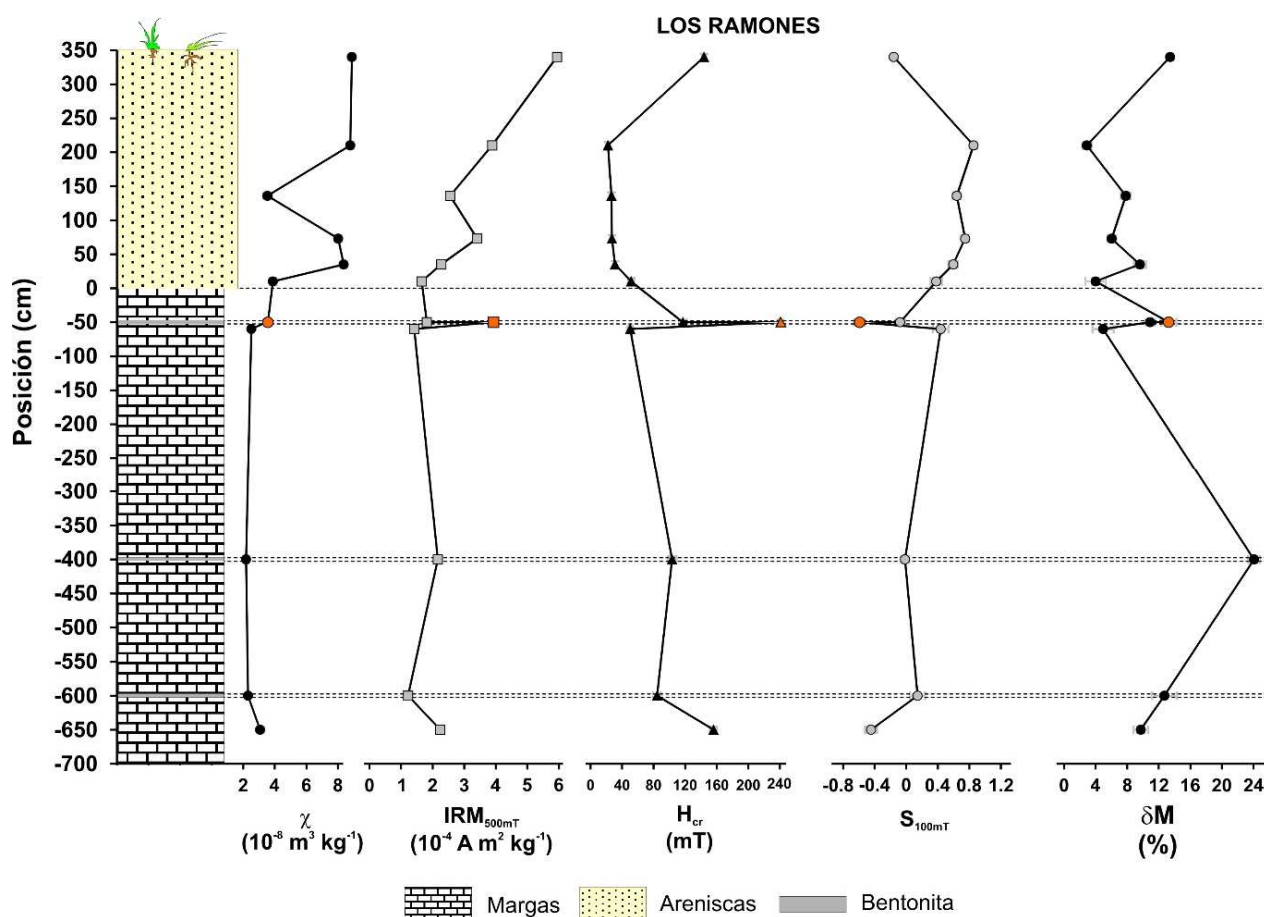


Figura 5.6.4.3. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de Los Ramones. Los símbolos naranjas corresponden a la muestra del material de alteración rojizo/anaranjado de la última capa de bentonita intercalada en las margas Méndez del Maastrichtiense terminal.

Por último, en El Tecolote (Figura 5.6.4.4) observamos mayores valores de susceptibilidad en las muestras de los distintos horizontes de esférulas, aunque estos aumentos no se correlacionan sistemáticamente con aumentos similares en la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ni con variaciones en la coercitividad de la remanencia. Cabe concluir que los aumentos de susceptibilidad en las esférulas respecto a las margas se deben a una mayor proporción de material paramagnético (arcillas principalmente) en las esférulas. La muestra más baja de esférulas (TE4.5E) sí muestra un pico importante tanto de susceptibilidad como de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr} , así como un valor bajo de $S_{100\text{mT}}$ y un valor alto de δM ($22.1 \pm 0.8\%$). Se concluye que esta muestra está muy enriquecida en material ferromagnético de alta coercitividad y que una fracción importante del mismo está en estado superparamagnético, correspondiendo por tanto a tamaños de grano/cristal finos. También se detecta material de alta coercitividad con una fracción superparamagnética importante en la muestra de la capa más alta de esférulas, así como en las dos muestras superiores de margas alóctonas. El resto de muestras de la sección tienen valores relativamente bajos de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ y H_{cr} , valores altos de $S_{100\text{mT}}$ y valores de δM indistinguibles de cero, indicando una baja contribución de ferromagnéticos.

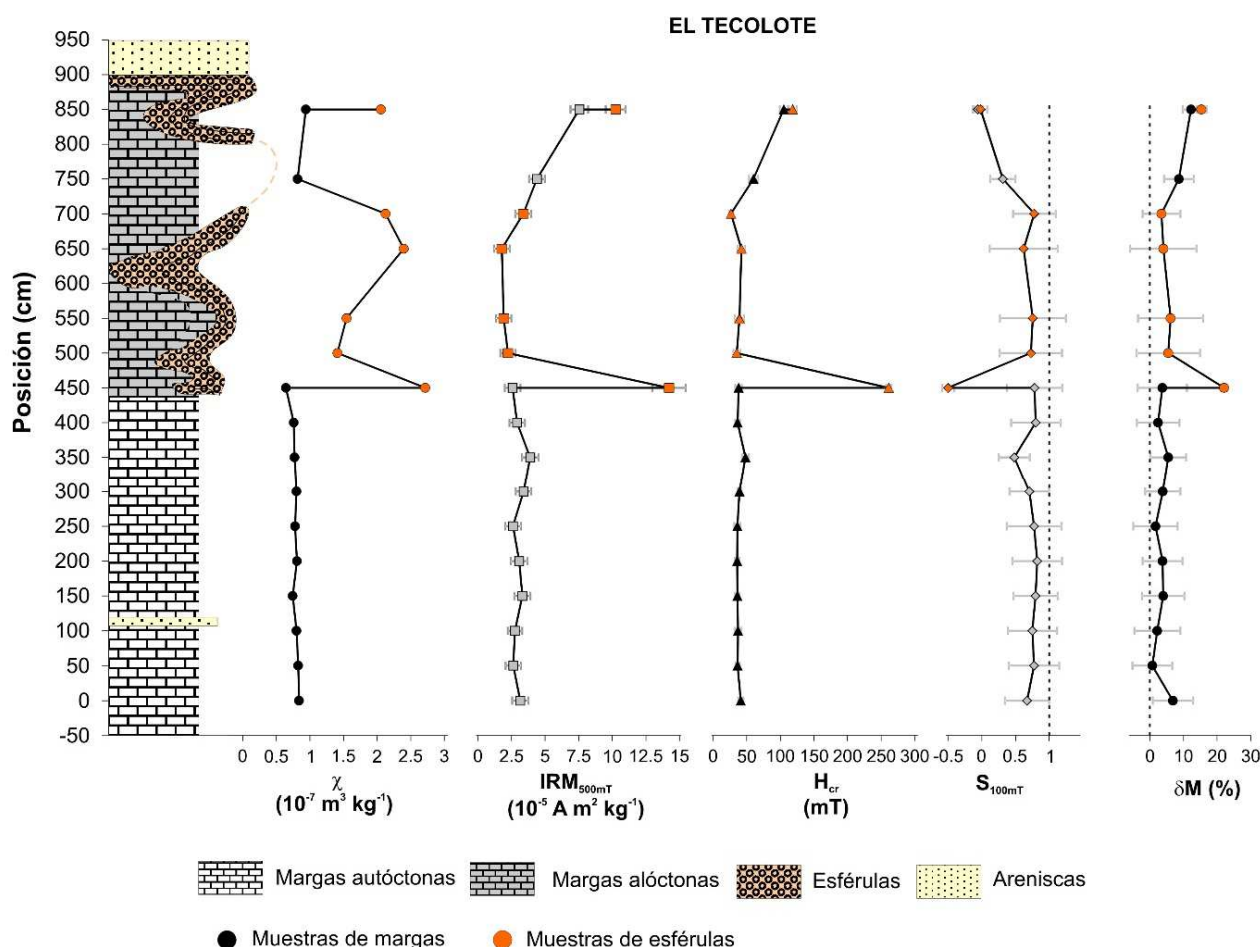


Figura 5.6.4.4. Variación estratigráfica de varios parámetros magnéticos escogidos en la sección de El Tecolote. Los símbolos naranjas corresponden a muestras de esférulas, los símbolos negros a muestras de margas Méndez del Maastrichtiense terminal. Nótese que la capa de esférulas del límite K-T se encuentra desdoblada debido a los procesos de slumping y re-plegamiento (Soria et al., 2001).

Curvas de IRM

Se midieron ciclos de remanencia para todas las muestras de estas cuatro secciones con el *Coercivity Spectrometer*, con campos máximos aplicados de 500 mT. Las curvas normalizadas de adquisición de la IRM se recogen en las Figuras 5.6.4.5 (El Peñón) y 5.6.4.6 (Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote). Estas curvas permiten reafirmar las conclusiones extraídas a partir de las variaciones de la coercitividad de la remanencia.

En El Peñón (Figura 5.6.4.5) la mayoría de las muestras exhiben curvas de IRM donde es evidente la presencia de dos fases, una de baja coercitividad que satura en torno a 100-150 mT, y otra de alta coercitividad, que no satura ni en 500 mT y que es responsable del aumento de la imanación entre 150 y 500 mT. Las diferencias entre muestras se deben, principalmente, a la distinta contribución relativa de estas dos fases, con una mayor contribución de la fase de alta coercitividad cuanto mayor es el valor de la H_{cr} . La mayoría de las muestras de esférulas presentan una mayor importancia de la contribución de alta coercitividad, llegando al caso extremo de la muestra EP1+4+6 cm, cerca de la base de la capa, que presenta el mayor valor de H_{cr} de toda la sección y cuya curva de IRM es prácticamente lineal en todo el rango de campos aplicados y sólo muestra indicios de la fase de alta coercitividad. Como se ha mencionado, en El Peñón hay dos muestras de la primera capa de limolitas (EP2-12-14 cm y EP2-6-8 cm) y una muestra

de la capa de esférulas (EP1+16+18 cm) que presentan coercitividads de la remanencia bajas, comparables a las encontradas en las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya. Estas tres muestras se han indicado en la Figura 5.6.4.5, donde también se ha incluido la curva normalizada de IRM de la lámina de impacto de Caravaca para comparar (círculos rojos). Se observa que el espectro de coercitividads de la remanencia de las muestras de limolitas está desplazado hacia campos más altos que la lámina de impacto de Caravaca, aunque los valores de H_{cr} sean comparables. Esto sugiere que las fases de baja coercitividad de las muestras de limolitas son probablemente distintas de las que dominan el comportamiento en la lámina de impacto de Caravaca. Además, las limolitas de El peñón tienen claramente una mayor contribución de alta coercitividad. El caso de la muestra de esférulas EP1+16+18 cm es algo distinto, pues aunque tiene una contribución de alta coercitividad mayor, el espectro de coercitividads de la remanencia de su fase de baja coercitividad sí se parece mucho al de la lámina de impacto de Caravaca. En este caso, no se puede descartar que las fases de baja coercitividad de ambas muestras sean similares. Por tanto, estos datos, aunque no son concluyentes, permiten la posibilidad de que en esta muestra de esférulas haya una contribución apreciable de espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni.

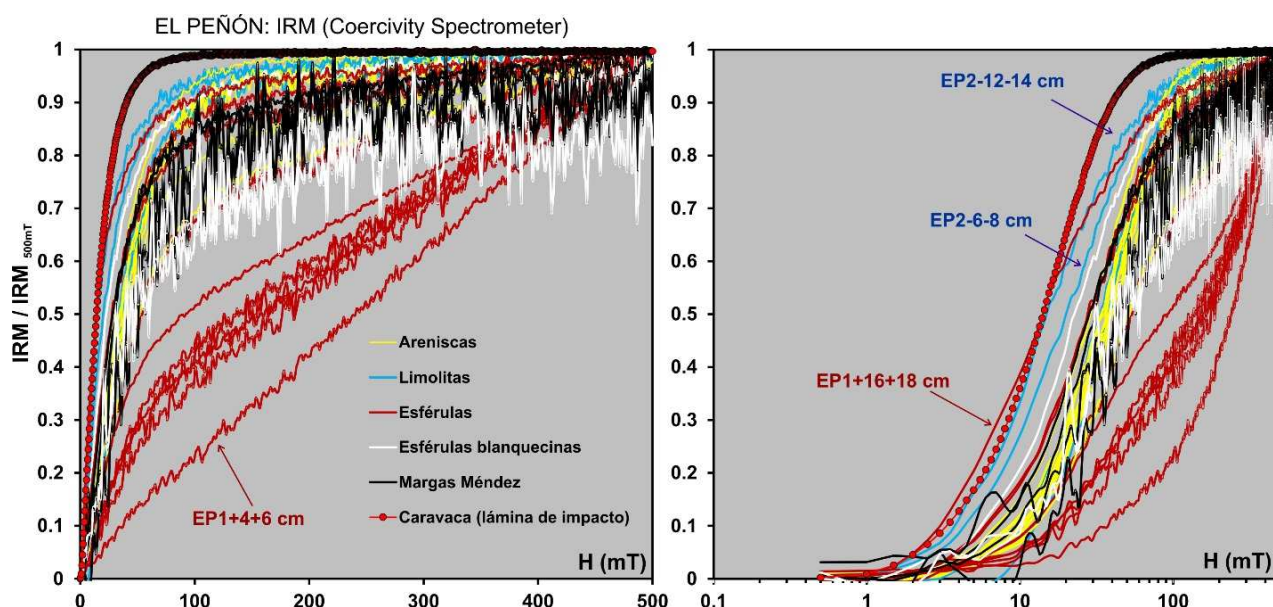


Figura 5.6.4.5. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM para las muestras de El Peñón clasificadas por litologías. Las curvas son las de desimagnetización DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas. Izquierda, escala de campo aplicado lineal. Derecha, escala logarítmica. Se ha incluido la curva de la lámina de impacto de Caravaca por motivos de comparación.

En Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote (Figura 5.6.4.6) encontramos resultados análogos a los descritos para El Peñón. Las muestras presentan curvas de IRM que evidencian la presencia de dos fases, una de baja y otra de alta coercitividad, siendo la contribución de alta coercitividad más importante cuanto mayor es el valor de la H_{cr} (como es de esperar). Las muestras que en estas tres secciones presentan los picos máximos de coercitividad de la remanencia tienen su IRM totalmente dominada por la fase de alta coercitividad, sin apenas evidencia de contribuciones de baja coercitividad. En ninguna de estas tres secciones se detectan muestras con coercitividads de la remanencia o con espectros de coercitividads similares a los de la lámina de impacto de Agost, Caravaca o Zumaya, las mínimas coercitividads obtenidas son del orden de 25-30 mT.

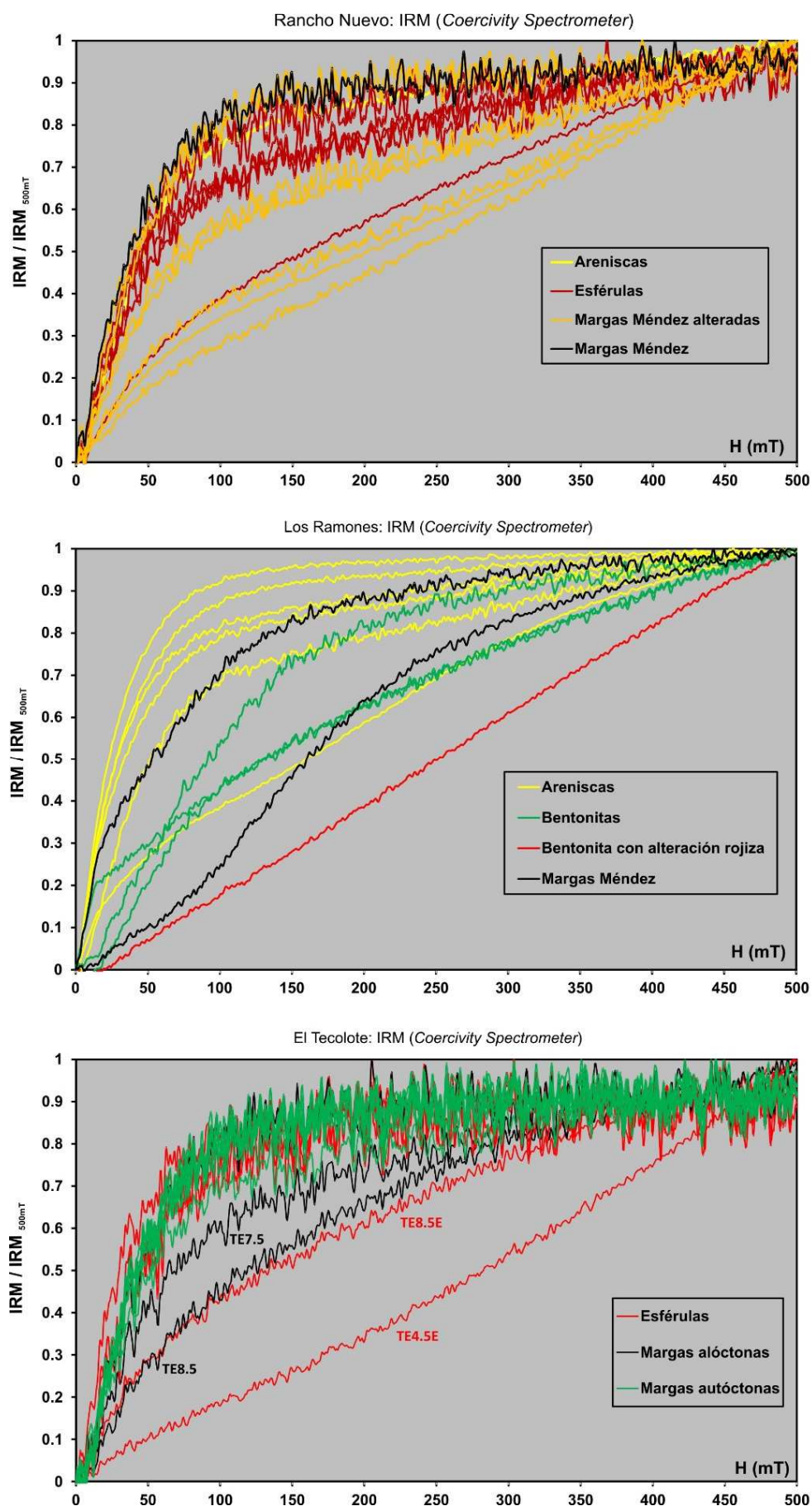


Figura 5.6.4.6. Curvas normalizadas de adquisición de la IRM para las muestras de Rancho Nuevo (arriba), Los Ramones (medio) y El Tecolote (abajo) clasificadas por litologías. Las curvas son las de desimagnetización DC (DC back demagnetization) invertidas y normalizadas.

Diagramas de Day

Se midieron ciclos de histéresis para todas las muestras con el *Coercivity Spectrometer*, alcanzando campos máximos de 500 mT. Dichos ciclos se corrigieron de fracción paramagnética ajustando a una recta por encima de 250 mT y restando esa tendencia. A partir de los ciclos corregidos se calcularon los parámetros de histéresis (H_c y M_s), estimándose los errores correspondientes. Con estos parámetros y los de remanencia (H_{cr} y M_{rs}) calculados a partir de los ciclos de IRM se han representado diagramas de Day (modificados según Dunlop, 2002) para las cuatro secciones que nos ocupan. Los resultados pueden verse en las Figuras 5.6.4.7 (El Peñón), 5.6.4.8 (Rancho Nuevo), 5.6.4.9 (Los Ramones) y 5.6.4.10 (El Tecolote).

En El Peñón (Figura 5.6.4.7) las muestras de arenisca, la mayoría de limolitas, las esférulas blanquecinas, las margas Méndez y las esférulas rojizas que presentan valores bajos de H_{cr} caen todas en la región PSD a lo largo de las curvas de mezcla SD+MD para la magnetita. Las muestras de esférulas rojizas con valores elevados de H_{cr} y mayores contribuciones de alta coercitividad en las curvas de IRM aparecen todas desplazadas hacia la derecha, tanto más cuanto mayor es su H_{cr} , distribuyéndose por la región típicamente cubierta por muestras ricas en goethita (Peters y Dekkers, 2003; Figura 3.6). Esto apunta a que la fase de alta coercitividad de estas muestras, que llega a ser dominante en los casos más extremos, es principalmente goethita. Hay dos muestras de areniscas, situadas en la parte baja del corte justo por encima de la capa de esférulas, que aparecen desplazadas hacia la izquierda y arriba, hacia la región donde se sitúan las muestras ricas en hematites (Peters y Dekkers, 2003). Aunque los errores asociados a los parámetros son elevados en estas muestras, esto podría indicar que la contribución de alta coercitividad en estas dos muestras es principalmente hematites. Finalmente, la muestra de esférulas rojizas EP1+16+18 cm y las dos muestras más bajas de limolitas (EP2-6-8 cm y EP2-12-14 cm), que presentan valores de H_{cr} muy bajos y similares a los de la lámina de impacto de Agost, Caravaca o Zumaya, aparecen desplazadas hacia el extremo multidominio de las curvas de mezcla. Esto podría estar indicando que la baja coercitividad de la remanencia de estas muestras puede deberse simplemente a mayores tamaños de grano/cristal de la fase de baja coercitividad y no a una distinta composición de esta fase. De hecho, las muestras de la lámina de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya no caían en el extremo MD de las curvas de mezcla, sino más hacia el centro de la región PSD. Por tanto los bajos valores de H_{cr} de esas tres muestras de El Peñón no tendrían por qué deberse a la presencia de espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, sino simplemente a un cambio en los tamaños característicos de las fases de baja coercitividad comunes a todas las muestras (probablemente magnetitas o titanomagnetitas detríticas o biogénicas).

En Rancho Nuevo (Figura 5.6.4.8) se observa el mismo patrón: las muestras con valores elevados de H_{cr} (margas Méndez rojizas y base de la capa de esférulas) aparecen desplazadas hacia la derecha, lo que indica que la fase de alta coercitividad predominante en ellas es goethita. El resto de muestras aparecen más cerca de la región PSD y de las curvas de mezcla, aunque en general todas presentan pequeños desplazamientos hacia la derecha, muy probablemente debido a que la contribución de alta coercitividad evidenciada en las curvas de IRM de todas las muestras es mayoritariamente goethita.

En Los Ramones (Figura 5.6.4.9) se aprecia lo mismo, lo que vuelve a indicar que la fase de alta coercitividad que aparece con importancia relativa variable en casi todas las muestras es goethita. La muestra procedente de los parches de alteración rojiza de la capa de bentonita situada 50 cm por debajo del paquete de areniscas (LR-50cmBAL) se sitúa más hacia arriba y algo más a la izquierda. Esto podría indicar que en esta muestra la fase de alta coercitividad puede contener una fracción importante de hematites.

Por último, en El Tecolote (Figura 5.6.4.10) volvemos a observar el mismo patrón. La muestra más baja de esférulas (TE4.5E), cuya IRM aparece totalmente dominada por una fase de alta o muy alta coercitividad, es la más desplazada hacia la derecha, en la región propia de la goethita. También caen en esta región las margas alóctonas situadas por debajo de las areniscas (TE8.5 y TE7.5) y las margas autóctonas de la parte baja de la columna (TE0), lo que indica que las fases de alta coercitividad presentes en estas muestras son también goethita. El resto de muestras de margas aparece muy agrupado en la región PSD, sobre las curvas de mezcla, mientras que las esférulas se sitúan en la misma zona aunque algo hacia abajo, lo que puede deberse al mayor nivel de ruido de los datos de estas muestras y la mayor incertidumbre asociada al cálculo de M_s , que puede haberse subestimado durante el procedimiento de corrección de los ciclos de histéresis por fracción paramagnética.

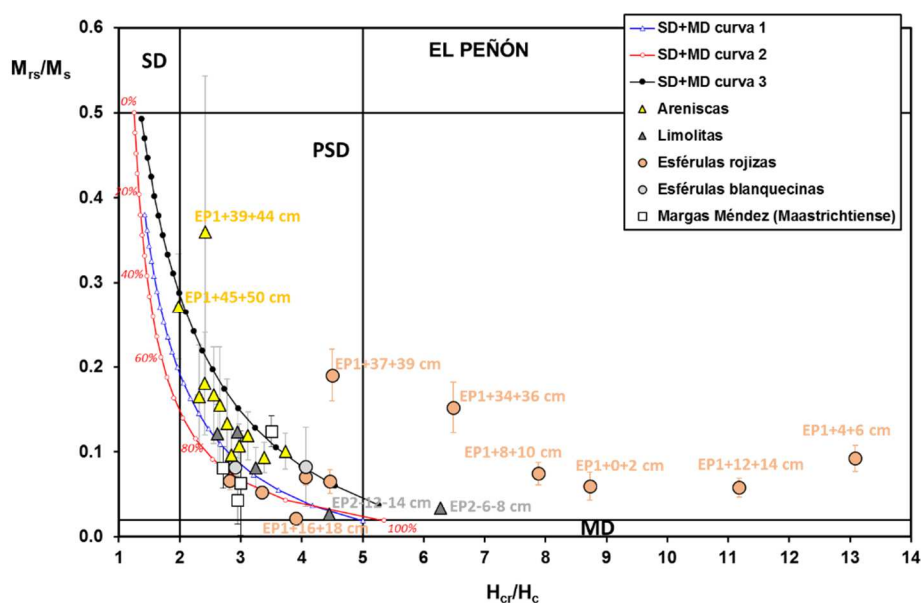


Figura 5.6.4.7. Diagrama de Day para las muestras de El Peñón. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita son los de Dunlop (2002).

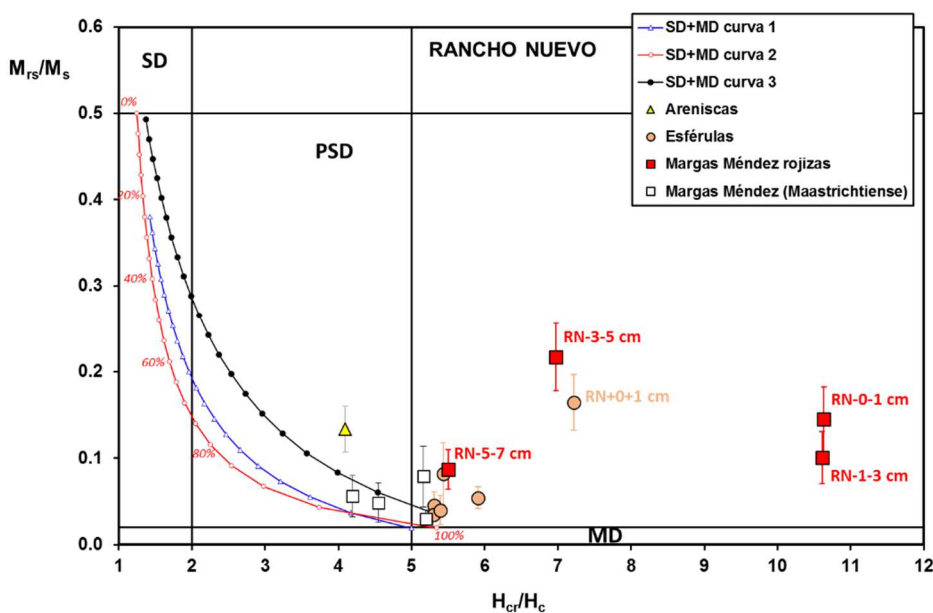


Figura 5.6.4.8. Diagrama de Day para las muestras de Rancho Nuevo. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita son los de Dunlop (2002).

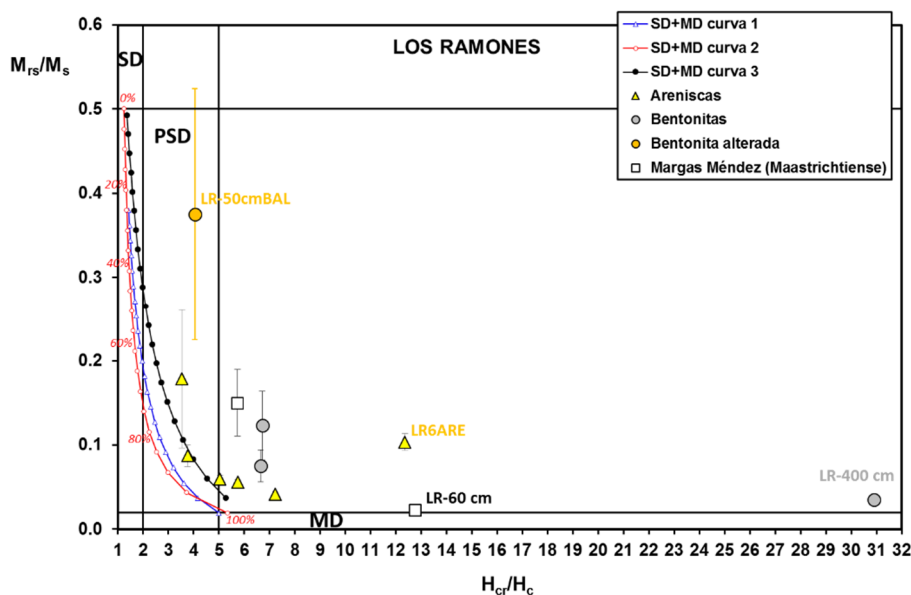


Figura 5.6.4.9. Diagrama de Day para las muestras de Los Ramones. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita son los de Dunlop (2002).

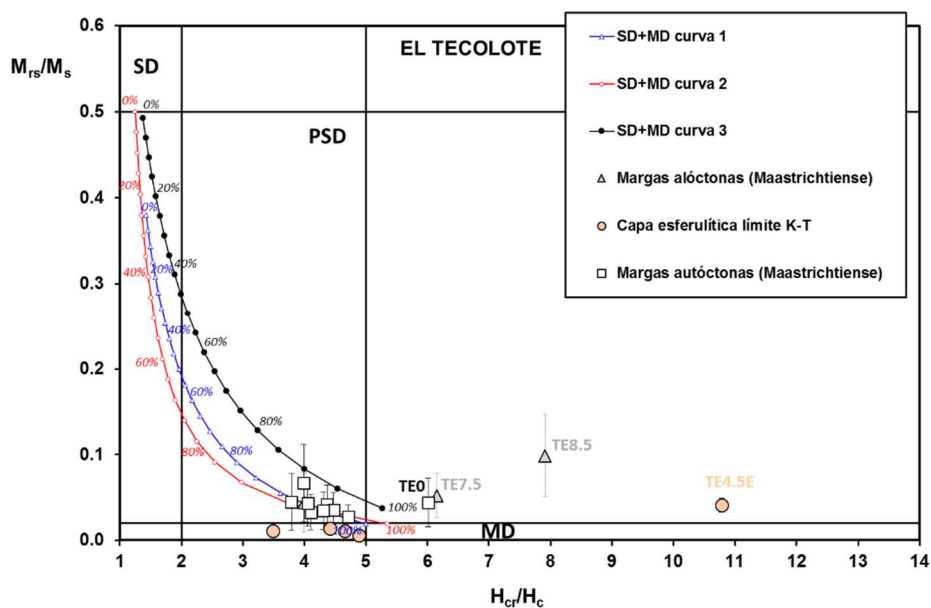


Figura 5.6.4.10. Diagrama de Day para las muestras de El Tecolote. Los límites entre regiones y las curvas de mezcla SD+MD de la magnetita son los de Dunlop (2002).

Curvas termomagnéticas

No se ha realizado un estudio sistemático del comportamiento termomagnético de las muestras de estas cuatro últimas secciones mexicanas. Solamente se midieron ciclos termomagnéticos para tres de las muestras de Rancho Nuevo con mayores valores de coercitividad de la remanencia, para identificar mineralógicamente las fases de alta coercitividad dominantes en estas muestras. Los resultados para estas tres muestras, obtenidos con tasas de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min y con un campo externo de 1 T, se recogen en la Figura 5.6.4.11.

En las tres muestras, pero especialmente en RN-3-5 cm (que corresponde al horizonte de margas con alteración rojiza situado inmediatamente por debajo de la capa de esférulas), se aprecian caídas más

rápidas de la imanación por debajo de 80-100° C, así como caídas parciales en el rango 280-340° C. Ambas características se deben a la presencia de goethita, con temperaturas de Curie por debajo de 120 ° C, más bajas cuanto mayor grado de sustitución catiónica o impurezas incorpore la goethita, especialmente por aluminio (Dunlop y Özdemir, 1997), y que sufre des-hidroxilación a partir de 250-300° C transformándose en hematites. No se observan indicios de la presencia de otras fases ferromagnéticas, ni tampoco la señal debida a la hematites secundaria formada durante el calentamiento a partir de la goethita original.

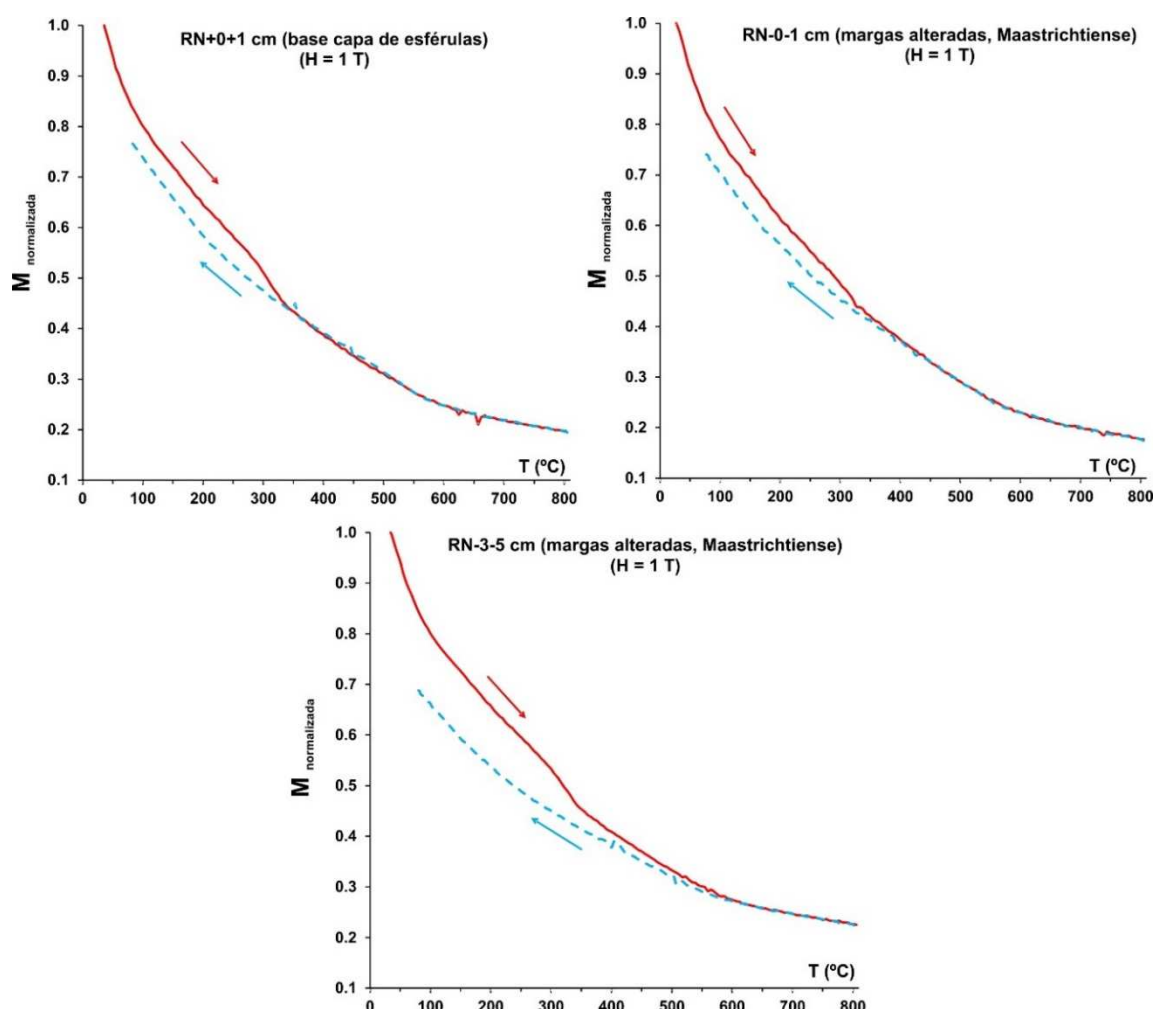


Figura 5.6.4.11. Curvas termomagnéticas para tres muestras de Rancho Nuevo.

Interpretación de los resultados y discusión

Los resultados expuestos para El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote indican que en los materiales y horizontes que parecen haber experimentado mayores grados de alteración postdeposicional se han generado fases ferromagnéticas de alta o muy alta coercitividad que contribuyen apreciablemente o incluso dominan completamente al comportamiento magnético de las muestras. En virtud de los ciclos termomagnéticos obtenidos para Rancho Nuevo y también de la posición de las muestras en el diagrama de Day, este material ferromagnético de alta coercitividad puede ser identificado como goethita. Una parte de esta goethita parece tener tamaños de grano o cristal muy finos que la hacen comportarse superparamagnéticamente en escalas de tiempo de minutos, como evidencian los valores del parámetro δM de relajación de la IRM.

Este material ferromagnético de alta coercitividad, identificado como goethita de grano fino, aparece en distintos horizontes y materiales dependiendo de la sección. En El Peñón aparece asociado principalmente a las esférulas con coloración rojiza (pero no a las esférulas blanquecinas). Este resultado es coherente con las conclusiones de Schülte y Kontny (2005), que en esta misma sección detectaron mediante magnetismo de rocas y petrografía la presencia, en la capa de esférulas, de goethita y hematites originadas durante la alteración de los materiales originales. En Rancho Nuevo, la fase de alta coercitividad es más abundante en el primer centímetro de la capa de esférulas, pero aún más en los 5 últimos centímetros de las margas maastrichtienses, que en campo presentaban una evidente coloración anaranjada. En Los Ramones, donde no existe una capa de esférulas bien desarrollada, las fases de alta coercitividad abundan en los parches de alteración de la última capa de bentonitas y en la parte superior de las areniscas donde actualmente se dejan sentir más los efectos de las aguas meteóricas y de la vegetación. En El Tecolote, la fase de alta coercitividad domina el comportamiento de las muestras de esférulas situadas en la parte más baja y más alta del corte, así como en las margas alóctonas situadas inmediatamente por debajo del paquete de areniscas.

Parece que estas fases de alta coercitividad están asociadas a la alteración de los materiales. Además, son magnéticamente indistinguibles entre sí, su espectro de coercitividades es muy similar y todas parecen incluir fracciones finas, independientemente del material original en el que se han formado (esférulas, areniscas, margas, bentonitas) y de la sección. Su comportamiento magnético es también similar al de las fases de alta coercitividad similares encontradas en diversas muestras del resto de secciones mexicanas (en la capa de esférulas de La Lajilla y El Mulato, en las capas rojizas halladas sobre el paquete de areniscas en El Mimbral y La Lajilla). Todo esto sugiere que todas estas fases pueden ser resultado de los procesos de alteración postdeposicional de los materiales. Estos procesos de alteración parecen tener en común la neoformación de oxi-hidróxidos de hierro de tamaño fino dominados por la goethita, lo que en realidad es algo muy común (Cornell y Schwertmann, 2003; Van der Zee et al., 2003). En conjunto, los datos de todas las secciones mexicanas apuntan en esta dirección.

Por último, aunque los datos al respecto no son concluyentes, existe la posibilidad de que el horizonte de la capa de esférulas de El Peñón situado entre 16 y 18 cm por encima del límite K-T se encuentre enriquecido en espinelas de baja coercitividad de origen meteorítico, con concentraciones suficientes como para ser detectables magnéticamente. En contra de esta posibilidad hay que mencionar el hecho de que en la sección donde se han buscado estas espinelas de modo más detallado y completo (El Mimbral, Rocchia et al., 1996a), los únicos enriquecimientos se han encontrado en las capas de limolitas intercaladas en la parte superior del paquete de areniscas, nunca en la capa de esférulas, que está compuesta principalmente por materiales de origen terrestre. Otra posibilidad es que el bajo valor de H_{cr} de esta muestra, y de las dos muestras de limolitas que presentan valores de H_{cr} igualmente bajos, se deba a mayores tamaños de grano de la fase de baja coercitividad común a todas las muestras (posiblemente magnetitas o titanomagnetitas). Este comportamiento también podría deberse a la presencia de espinelas de origen terrestre, del tipo de las cromitas ricas en titanio y aluminio que algunos autores han documentado en algunos horizontes de la capa de esférulas de El Mimbral (Smit et al., 1992a; Rocchia et al., 1996a), en el borde externo de algunas esférulas de El Tecolote (Soria et al., 2001) y en el interior de diversas esférulas en El Mimbral, La Sierrita y posiblemente en El Peñón (Schülte y Kontny, 2005).

CAPÍTULO 6:

DISCUSIÓN

En el primer apartado de este capítulo se hará una síntesis de los resultados magnéticos obtenidos en todas las secciones. En los apartados que siguen se analizarán las fases magnéticas características y se propondrán los mecanismos de origen posibles, haciendo un repaso de las evidencias que existen a favor y en contra de cada uno de ellos. Se incluye también una discusión sobre el posible origen del hierro que forma parte de la composición de éstas y otras fases minerales del límite K-T. Así mismo, se discutirá qué información proporcionan las fases ferromagnéticas detectadas acerca del impacto del límite K-T, los cambios paleoambientales subsiguientes y el estado de preservación de la lámina de impacto, así como su utilidad potencial como herramienta general para la caracterización de horizontes de impacto.

6.1 COMPARACIÓN GENERAL ENTRE SECCIONES: FIRMA MAGNÉTICA DEL LÍMITE K-T

En la Tabla 6.1.1 se recogen los parámetros magnéticos de las muestras más representativas de cada sección, junto con una lista de los minerales detectados en cada una de esas muestras mediante los experimentos realizados en el presente trabajo. Los valores de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} de estas muestras se representan, geográficamente, en los tres paneles de la Figura 6.1.1.

Las secciones pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellas que presentan una *firma magnética* clara asociada al límite K-T y las que no. Aquí se hablará de firma magnética para indicar que hay un horizonte, estrechamente asociado al límite K-T (definido por la presencia de diversos marcadores de impacto), cuyas características magnéticas (susceptibilidad, IRM_{500mT} , coercitividad de la remanencia, etc.) lo diferencian claramente del resto de muestras de la sección. En la Tabla 6.1.1, las secciones con una firma magnética clara asociada al límite K-T se han resaltado en negrita y su nombre aparece en mayúsculas. En todos estos casos el límite K-T viene asociado a un aumento sustancial de susceptibilidad e IRM_{500mT} , mientras que la coercitividad de la remanencia puede presentar tanto valores anómalamente bajos como altos, dependiendo de qué sección se trate.

En el resto de secciones o bien no existen variaciones pronunciadas en los valores de estos parámetros magnéticos en el límite K-T, o bien se observan leves incrementos en susceptibilidad e IRM_{500mT} debidos a cambios pequeños en la concentración de los minerales que aparecen en el resto de muestras de la sección y explicables simplemente por el aumento relativo en la proporción de terrígenos asociado al límite K-T. En estos casos se considera que el límite K-T no está asociado a una firma magnética clara, y estas secciones aparecen en la Tabla 6.1.1 en minúsculas y sin resaltar en negrita.

Hay que añadir que en casi todas las secciones analizadas, presenten o no firma magnética, el límite K-T presenta anomalías positivas de abundancia de Fe (% de Fe en muestra total), según diversos trabajos de mineralogía y geoquímica publicados previamente y citados en el Capítulo 4 de descripción de las secciones.

Por otra parte, las secciones investigadas se encuentran a diferentes distancias de la estructura de impacto de Chicxulub: las secciones de Europa y norte de África, con paleodistancias a Chicxulub de 6500-7000 km, se consideran lejanas; las secciones neozelandesas, con paleodistancias de ~11000 km son muy lejanas; y las secciones de Norteamérica, con paleodistancias entre 1000 y 1700 km, se consideran cercanas. A continuación se resume el comportamiento de las distintas secciones en función de su localización geográfica.

Tabla 6.1.1.1. Parámetros magnéticos y minerales detectados en los horizontes representativos del límite K-T de todas las secciones estudiadas. Sombreado rosa: secciones con lámina de impacto bien preservada. Sombreado verde: secciones sin lámina de impacto clara pero con arcilla del límite K-T enriquecida en iridio. Sombreado azul: secciones continentales. Sombreado naranja: secciones cercanas al cráter de Chicxulub con capas limoníticas próximas al pico de iridio. Sombreado gris: secciones cercanas a Chicxulub incompletas, capa esferulítica de eyecta terrestres. Sin sombreado: secciones cercanas a Chicxulub incompletas con señal magnética en horizontes alterados del Maastrichtiense. En negrita y mayúsculas, las secciones con una firma magnética distintiva coincidente con, o muy cercana a, el horizonte enriquecido en fracción meteorítica.

Sección	Horizonte	Muestra	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	IRM _{500mT} ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H _{cr} (mT)	S _{100mT}	Minerales*
AGOST	lámina de impacto	A2+0cmrojo	642 ± 1	3497 ± 11	17 ± 1	0.95 ± 0.01	Sp, Gt, Hm, Py
CARAVACA	lámina de impacto	CA1 0 KTR	727 ± 2	3277 ± 11	14 ± 1	0.99 ± 0.01	Sp, Gt, Py
ZUMAYA	lámina de impacto	ZU+0+0.1 lam.	500 ± 10	4134 ± 4	21 ± 1	0.93 ± 0.01	Sp, Gt?, Py
EL KEF 1	lámina de impacto	KEF1+0+1R	145.3 ± 0.3	3416 ± 7	368 ± 3	-0.90 ± 0.01	Sp, Gt, Hm, FeOx, Py, Gy
EL KEF 2	lámina de impacto	KEF2+0+1R	312 ± 12	1928 ± 7	249 ± 2	-0.41 ± 0.01	Sp, Gt, Hm, FeOx, Gy
Sopelana	base arcilla límite K-T	SO+0+2	181.0 ± 0.6	2041 ± 8	29 ± 2	0.79 ± 0.02	Mt, FeOx
Stevens Klint	Capa IIIA, base arcilla	SK-III A	96.7 ± 0.7	414 ± 13	25 ± 2	0.84 ± 0.06	Gt, Py, Mt?
Woodside Creek	base arcilla límite K-T	WC+0+1	75.1 ± 0.7	107 ± 6	17 ± 2	0.89 ± 0.12	Sp?, Gt, FeOx, Py
Flaxbourne River	base arcilla límite K-T	FR+0+0.5	55.2 ± 1.0	21 ± 6	38 ± 5	0.78 ± 0.50	FeOx?, Py?
Branch Stream	base arcilla límite K-T	BS+0+1	59.2 ± 0.3	534 ± 6	67 ± 2	0.30 ± 0.06	Gt, FeOx, Py, Mt?
Mead Stream	base arcilla límite K-T	MS+0+1	90.4 ± 0.3	1971 ± 6	58 ± 2	0.51 ± 0.06	Gt, FeOx, Py, Mt?
Mid-Waipara River	capa ferruginosa límite K-T	WRC+3+4	110.7 ± 0.4	58 ± 6	36 ± 4	0.76 ± 0.20	Gt, FeOx, Py
Moody Creek Mine	límite K-T palinológico	MCM+8+9	0.6 ± 0.3	44 ± 7	54 ± 5	0.62 ± 0.28	FeOx, Py, Gt?
COMPRESSOR CREEK	límite K-T palinológico	CCK3	51.2 ± 0.4	265 ± 16	241 ± 2	-0.60 ± 0.10	Gt, FeOx, Py
BLAKE NOSE	capa limonítica sobre las esférulas	ODP+58+60lim	407 ± 32	2481 ± 72	79 ± 5	0.10 ± 0.03	Gt, FeOx?
EL MIMBRAL	capa rojiza sobre las areniscas	MM2+0+1	315.5 ± 0.6	2134 ± 84	222 ± 2	-0.46 ± 0.04	Gt, Hm
LA LAJILLA	capa rojiza sobre las areniscas	LJ1+4+6	58.2 ± 1.3	1278 ± 62	255 ± 1	-0.63 ± 0.05	Gt, FeOx, Hm?
El Mulato	capa esférulas (eyecta terrestres)	EM+2+3	152.9 ± 1.0	177 ± 12	114 ± 3	-0.30 ± 0.06	Gt, Hm
El Peñón	capa esférulas (eyecta terrestres)	EP1+4+6	127.2 ± 0.3	215 ± 11	153 ± 4	-0.16 ± 0.04	Gt
El Tecolote	capa esférulas (eyecta terrestres)	TE4.5E	271.6 ± 1.6	142 ± 12	261 ± 3	-0.50 ± 0.09	Gt
Rancho Nuevo	margas rojizas Maastrichtiense	RN-0-1	74.3 ± 0.5	189 ± 10	184 ± 4	-0.24 ± 0.06	Gt
Los Ramones	bentonitas Maastrichtiense	LR-50cmBAL	35.2 ± 1.1	393 ± 18	241 ± 3	-0.59 ± 0.07	Gt

(*) Minerales identificados en este trabajo: Sp = espinelas meteoríticas; Gt = goethita. Hm = hematites; Mt = magnetita; FeOx = oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos; Py = pirita; Gy = yeso.

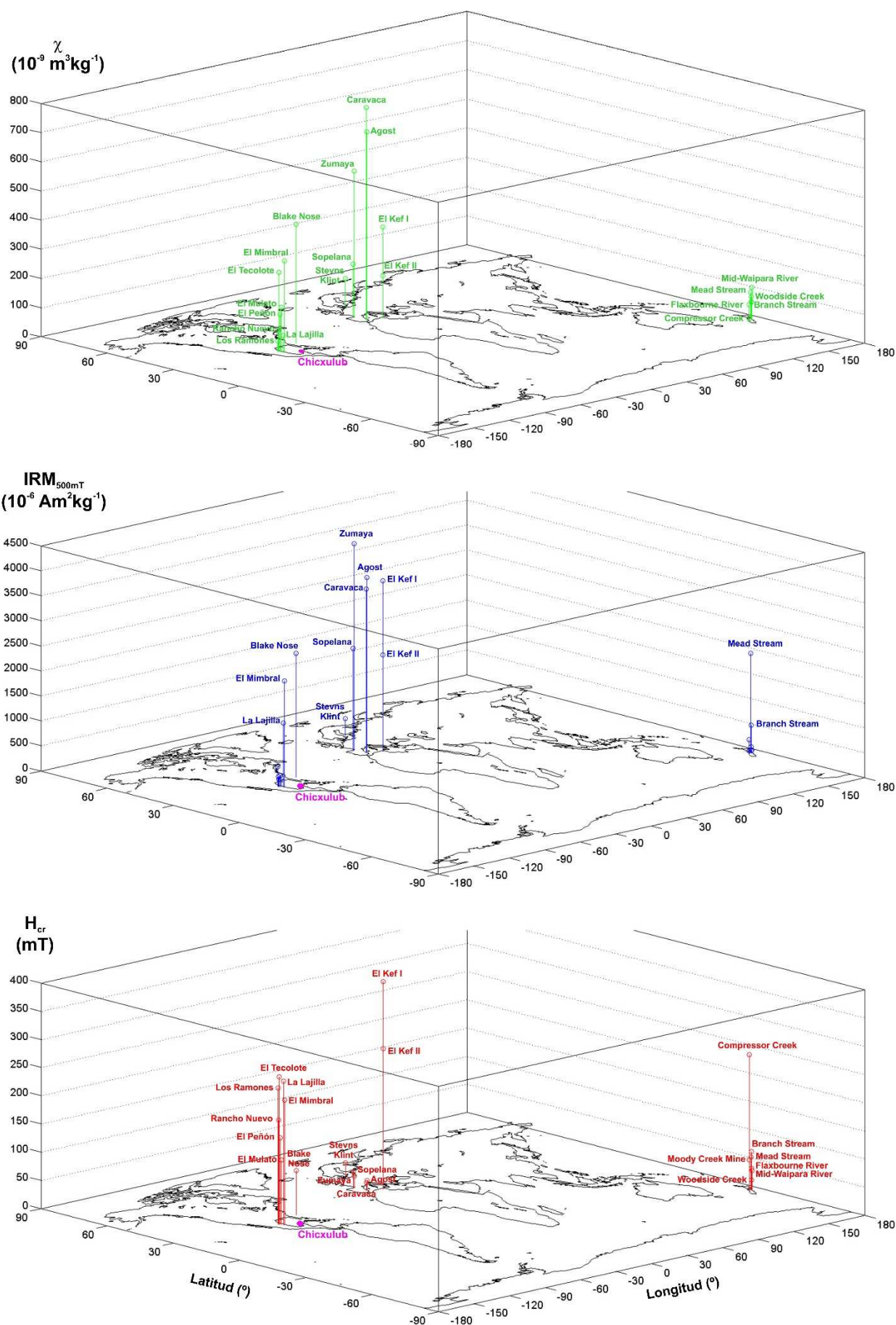


Figura 6.1.1. Distribución geográfica de la susceptibilidad magnética (arriba), la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ (centro) y la H_{cr} (abajo) de los horizontes magnéticamente distintivos.

Secciones lejanas al cráter de Chicxulub: Europa y norte de África

En las secciones de Caravaca, Agost y Zumaya existe una lámina de impacto, en la base de la arcilla del límite K-T, en la que se concentran los picos máximos de los distintos marcadores de impacto (iridio, espinelas, cuarzos con PDFs, microesférulas, etc.). Esta lámina está muy bien desarrollada o preservada en Caravaca y Agost, mientras que en Zumaya ha sido fuertemente alterada, aunque todavía se pueden recuperar restos adheridos a la capa de calcita de origen secundario precipitada en la base de la arcilla del límite K-T. En las tres secciones la lámina de impacto presenta una firma magnética muy clara consistente en un incremento de la susceptibilidad magnética y la IRM_{500mT} de 1-2 órdenes de magnitud respecto a los materiales infra y suprayacentes. Estos aumentos no desaparecen cuando se efectúa una corrección de los datos por el contenido en carbonatos. Además, aparecen asociados a una caída significativa de la coercitividad de la remanencia y a valores del cociente S_{100mT} cercanos a la unidad, lo que indica que la lámina de impacto está asociada a la presencia de una fase distintiva de baja coercitividad.

Como ya se ha discutido para cada sección y como se verá en el apartado 6.2, estas características magnéticas son compatibles con la presencia de abundantes espinelas ricas en Mg y Ni, con elevados estados de oxidación y con un origen claramente meteorítico, ya sea por condensación-cristalización directa en la pluma de vapor de impacto, ya sea por ablación, fusión y recristalización de fragmentos meteoríticos. Además de esta fase dominante de baja coercitividad, en las tres secciones se detecta la presencia de goethita y pirita. La goethita es especialmente abundante en Agost, donde parece concentrarse en las microesférulas de Fe-O (microkrystitas alteradas diagenéticamente), y donde se observa también la presencia de hematites. La IRM de estas fases de alta coercitividad presenta una relajación apreciable en tiempos de 5-6 minutos, lo que indica que una fracción se encuentra en estado superparamagnético a temperatura ambiente, es decir que tiene tamaños de grano/cristal muy finos.

En la sección de El Kef también existe una lámina de impacto bien desarrollada con un pico en la abundancia de iridio y de espinelas meteoríticas, aunque ha experimentado un grado importante de alteración postdeposicional, como evidencia la existencia de dos capas de yeso secundario empaquetándola. Esta lámina está igualmente asociada a fuertes incrementos de susceptibilidad e IRM_{500mT} , que tampoco desaparecen al efectuar la corrección por carbonatos. En este caso, a diferencia de las secciones anteriores, estos aumentos están asociados a un incremento muy importante en los valores de H_{cr} y a valores muy bajos de S_{100mT} . Las curvas de IRM de varias muestras de la lámina de impacto de El Kef indican que existe cierta variabilidad o inhomogeneidad lateral, aunque coinciden en señalar la presencia de dos fases, una de baja coercitividad, con características muy similares a la dominante en Caravaca, Agost y Zumaya, y una fracción de alta coercitividad, muy abundante, que en algunas muestras de la lámina de impacto llega a dominar la señal magnética. La fase de baja coercitividad se ha asociado, igual que en las tres secciones anteriores, a la presencia de las espinelas meteoríticas. La fracción de alta coercitividad se ha identificado como una mezcla de goethita y hematites. Igual que en las microesférulas de Agost, la IRM de las fases de alta coercitividad de El Kef presenta una relajación importante, indicando que una fracción tiene tamaños de grano finos. Además de estos minerales, los datos de magnetismo de rocas indican la presencia de abundante pirita y de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos en la lámina de impacto de El Kef.

La Figura 6.1.2 muestra la correlación de los parámetros magnéticos para las secciones de Europa y Norte de África con una lámina de impacto bien preservada (Caravaca, Agost, Zumaya y El Kef).

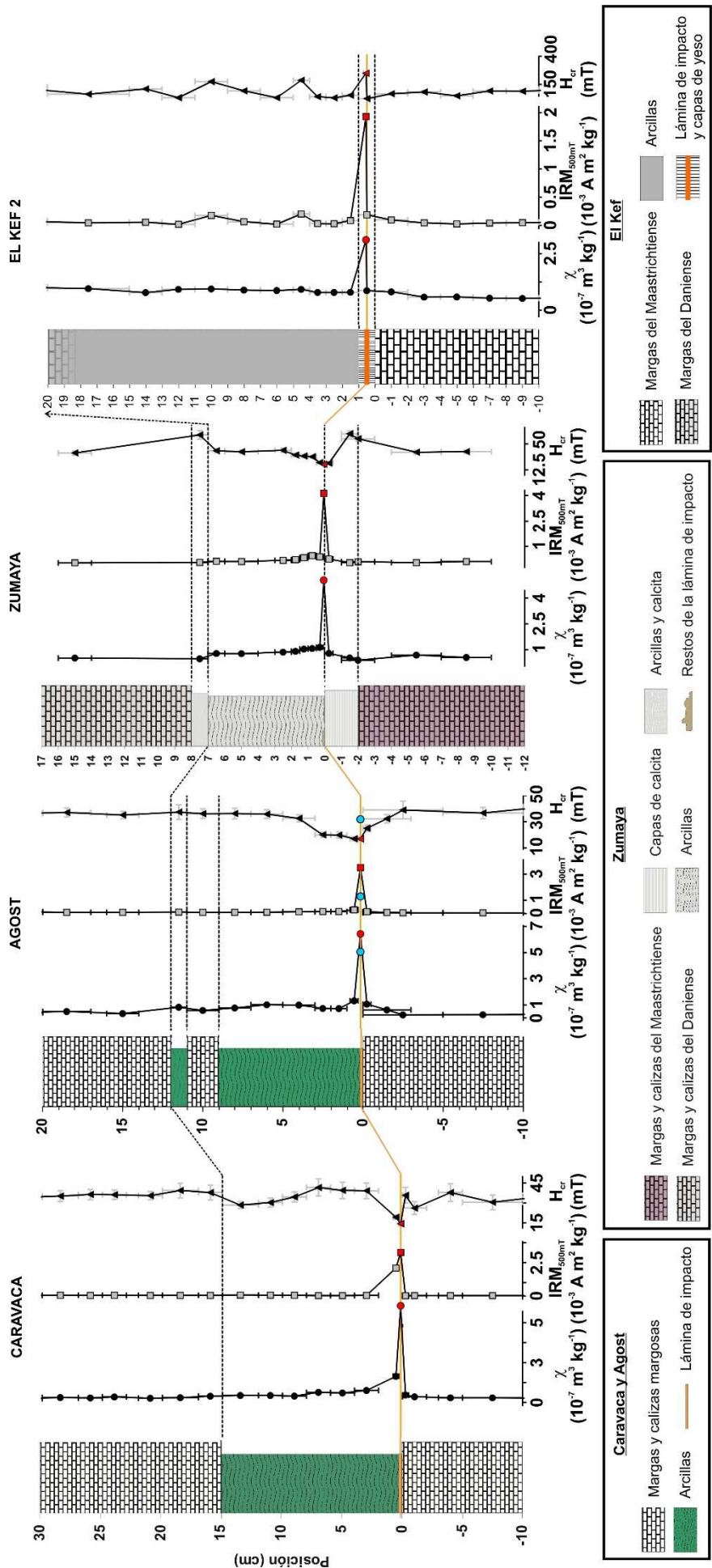


Figura 6.1.2. Correlación de los parámetros magnéticos para las secciones de Europa y Norte de África con una lámina de impacto preservada (Caravaca, Agost, Zumaya y El Kef). Los símbolos rojos indican los valores para la lámina de impacto de cada sección. Los círculos azules indican los valores para el extracto de microesférulas de Fe-O de Agost.

En las otras dos secciones europeas estudiadas (Sopelana y Stevns Klint) no se detecta una firma magnética clara asociada al límite K-T. En estas dos secciones no existe una lámina de impacto bien preservada, al menos en las muestras analizadas en este trabajo, aunque en ambos casos la arcilla del límite K-T está asociada a anomalías de iridio. En Stevns Klint, al haberse analizado únicamente tres muestras, no se puede realizar una comparación con materiales maastrichtienses y danienses, aunque los datos obtenidos para las tres capas analizadas no muestran evidencias de la presencia de la fase de baja coercitividad característica en las secciones con una lámina de impacto bien preservada. Los experimentos magnéticos indican la presencia de goethita y pirita en la base de la arcilla del límite K-T de Stevns Klint. En Sopelana, en la base de las margas arcillosas del límite K-T, la coloración rojiza y la presencia de un pico de abundancia de hierro, unido a la ausencia de evidencias magnéticas de fases de alta coercitividad, sugiere la presencia de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos.

Secciones muy lejanas al cráter de Chicxulub: Nueva Zelanda

En ninguna de las secciones neozelandesas analizadas se ha encontrado una lámina de impacto bien preservada similar a la de Caravaca, Agost, Zumaya y El Kef. Según los estudios previos publicados, la existencia de una lámina de impacto era esperada en el caso de Woodside Creek, pues la anomalía de iridio en la base de la arcilla del límite K-T de esta sección es muy elevada (28 ppb según Alvarez et al., 1980; 153 ppb según Brooks et al., 1984) y también se ha documentado la presencia de espinelas meteoríticas, aunque en bajas cantidades (Bohor et al., 1986; Morgan et al., 2006a). No obstante, ya sea por el deterioro y el sobremuestreo sufridos por la sección, ya sea por el punto elegido para efectuar el muestreo, en este trabajo no se observó una lámina de impacto clara. La base de la arcilla del límite K-T de Woodside Creek muestra pequeños incrementos de susceptibilidad e IRM_{500mT} , asociados a valores ligeramente más bajos de H_{cr} que en el resto de materiales. Algo parecido, aunque con picos todavía menores, sucede en Flaxbourne River, donde también existe una anomalía de iridio en la base de la arcilla (21 ppb, Strong et al., 1987). No obstante, estos pequeños picos desaparecen completamente al efectuar una corrección por terrígenos: tanto en Woodside Creek como en Flaxbourne River, las características magnéticas de la base de la arcilla del límite K-T pueden explicarse simplemente por el descenso brusco del contenido en carbonatos en el límite K-T y el consiguiente aumento en la proporción de terrígenos, sin necesidad de recurrir a aportes de ningún material extraordinario. Por tanto, se considera que en estas secciones no existe una firma magnética distintiva asociada a la arcilla del límite K-T. No obstante, tanto la H_{cr} como el espectro de coercitividades de Woodside Creek, similares a los de las fases de baja coercitividad de la lámina de impacto de Caravaca, Agost, Zumaya y El Kef, son compatibles con la presencia de bajas cantidades de espinelas meteoríticas.

En Branch Stream y Mead Stream, la base de la arcilla del límite K-T presenta valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} algo mayores que los del resto de muestras. La H_{cr} , sin embargo, se parece a la de otras muestras, y el comportamiento de la arcilla del límite K-T es similar al de otras capas arcillosas detectadas en el Daniense, con la única diferencia de una intensidad magnética algo mayor. Esto lleva a concluir que en estas dos secciones tampoco existe una firma magnética clara asociada al límite K-T. A pesar de no mostrar una anomalía magnética clara, en Woodside Creek, Branch Stream y Mead Stream se ha encontrado que la base de la arcilla del límite K-T contine cantidades apreciables de goethita, pirita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos. En el caso de Flaxbourne los datos no son claros, aunque sugieren la presencia de pequeñas cantidades de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y quizá algo de pirita. En estas secciones estos minerales, especialmente la pirita, aparecen también en otras muestras distintas a la arcilla del límite K-T, tanto por debajo como por encima de ella, aunque los datos indican claramente que son más abundantes en la base de la arcilla del límite K-T. La Figura 6.1.3 muestra la correlación de los parámetros magnéticos de estas cuatro secciones.

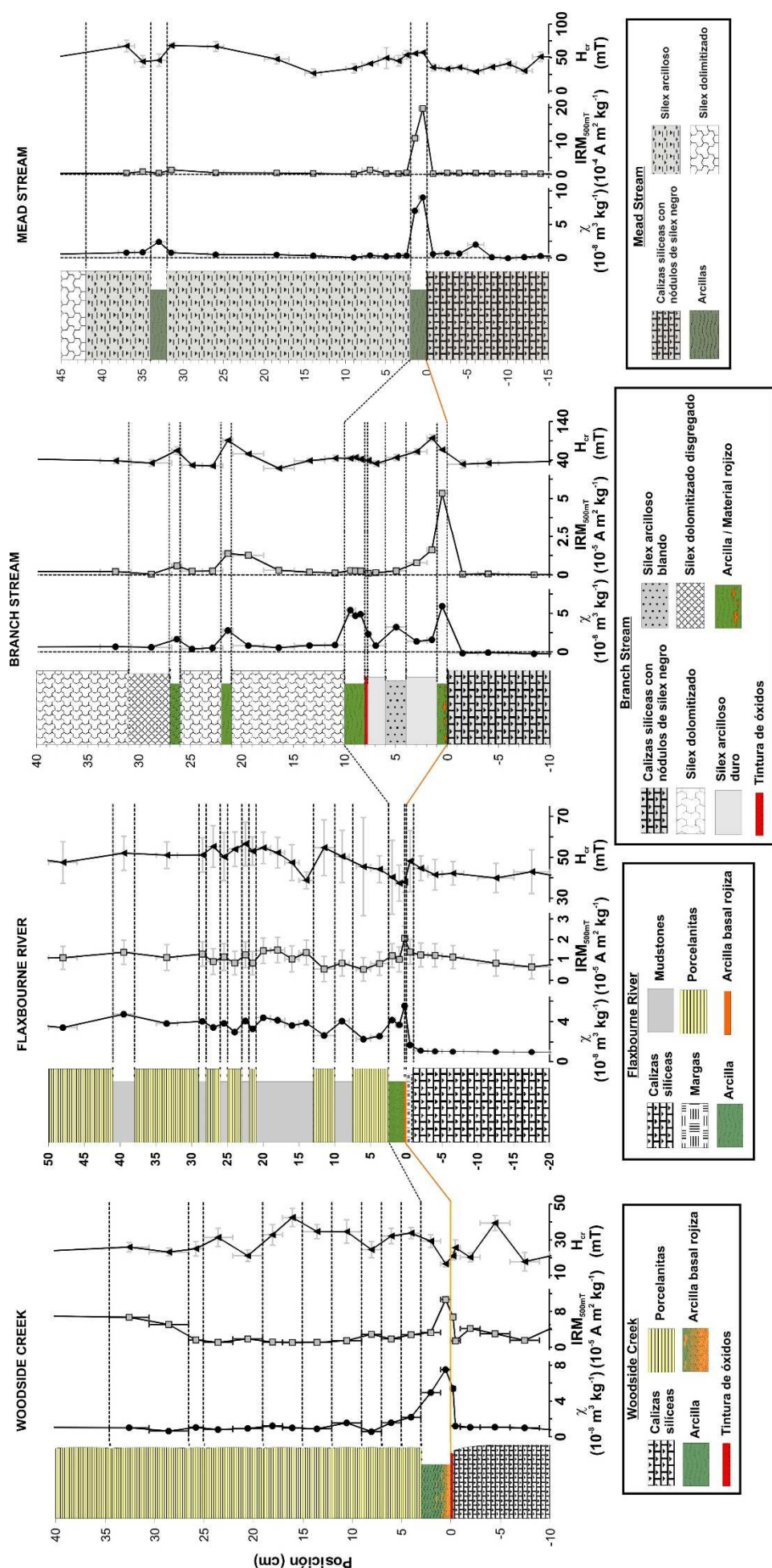


Figura 6.1.3. Correlación de los parámetros magnéticos para las secciones hemipelágicas de Woodside Creek, Flaxbourne River, Branch Stream y Mead Stream). En ninguna se ha encontrado una lámina de impacto bien desarrollada o preservada, aunque las tres primeras muestran material rojizo en la base de la arcilla del límite K-T.

La sección nerítica de Mid-Waipara River tampoco presenta una firma magnética asociada al límite K-T. Para el corte muestreado en campo, los datos indican la presencia de algo de goethita, oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y pirita en la capa ferruginosa del límite K-T. Los datos del testigo profundo (obtenido lejos de la superficie expuesta a la meteorización de la sección) no indican la presencia de goethita, pero sí de una mayor abundancia de pirita. Esto sugiere que la goethita y los oxi-hidróxidos de las muestras superficiales pueden haberse formado como productos de oxidación de la pirita durante la meteorización reciente de la sección.

En cuanto a las secciones neozelandesas continentales, la única que presenta una firma magnética clara asociada al límite K-T palinológico es Compressor Creek, donde se detectan incrementos, modestos pero perfectamente apreciables, en la susceptibilidad y la IRM_{500mT} . Estos aumentos se asocian con un incremento muy significativo de H_{cr} y con un espectro de coercitividades desplazado hacia campos muy elevados. Estas características distinguen a la muestra coindente con el límite K-T palinológico (CCK3), la inmediatamente por encima (CCK4) y, en menor medida, la inmediatamente por debajo (CCK2), del resto de muestras. Este comportamiento de alta coercitividad se debe a la presencia de goethita, que está acompañada por cantidades importantes de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y de pirita. La IRM de esta goethita presenta una relajación apreciable, lo que indica la presencia de una fracción de grano muy fino. En la sección de Moody Creek Mine, por el contrario, no se detecta una firma magnética clara, a pesar de que la anomalía de iridio es mucho más clara que en Compressor Creek. Los datos magnéticos indican que en el límite K-T de Moody hay pequeñas cantidades de pirita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos, aunque estas fases están también presentes, incluso probablemente en mayor cantidad, en el resto de muestras de la sección.

Secciones completas cercanas al cráter de Chicxulub

En Norteamérica se han estudiado cuatro secciones completas, con distancias al cráter de Chicxulub de entre 1000 y 1700 km en el momento del impacto (Smit, 1999): Blake Nose, El Mimbral, La Lajilla y El Mulato. La correlación de parámetros magnéticos para estas cuatro secciones aparece en la Figura 6.1.4. En ninguna de ellas se ha detectado evidencia magnética de la presencia de una fase de baja coercitividad que pueda corresponder a las espinelas meteoríticas, a pesar de que estudios previos han indicado que estas espinelas están presentes en concentraciones muy bajas al menos en El Mimbral y La Lajilla (Rocchia et al., 1996a; Bohor, 1996).

En tres de estas secciones (Blake Nose, El Mimbral y La Lajilla) existe una capa rojiza limonítica situada justo encima de la capa esferulítica de eyecta terrestre (Blake Nose) o del paquete siliciclástico de alta energía del límite K-T (El Mimbral, La Lajilla), asociada a valores altos de los parámetros magnéticos (χ , IRM_{500mT} y H_{cr}). En la cuarta sección, El Mulato, no se detectó una capa similar, ni mediante observación directa en campo ni mediante los parámetros magnéticos, pero el pobre muestreo de esa parte de la sección hace difícil saber si ello se debe a la inexistencia de esta capa o a que no ha sido correctamente muestreada. En las tres secciones donde se encuentra, la capa rojiza limonítica presenta una firma magnética muy clara: valores elevados de susceptibilidad e IRM_{500mT} , asociados a valores muy elevados de H_{cr} y a caídas fuertes de S_{100mT} . Esta firma magnética se debe a la presencia de abundantes fases de alta coercitividad, que han sido identificadas como goethita en las tres secciones, acompañada de hematites en El Mimbral, de oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y quizá algo de hematites en La Lajilla y quizá de oxi-hidróxidos de hierro en Blake Nose. En ningún caso se detecta la presencia de pirita en estas secciones. La IRM de las fases de alta coercitividad presenta en todos los casos una relajación apreciable, lo que indica que una fracción se comporta de modo superparamagnético, siendo por tanto de grano fino.

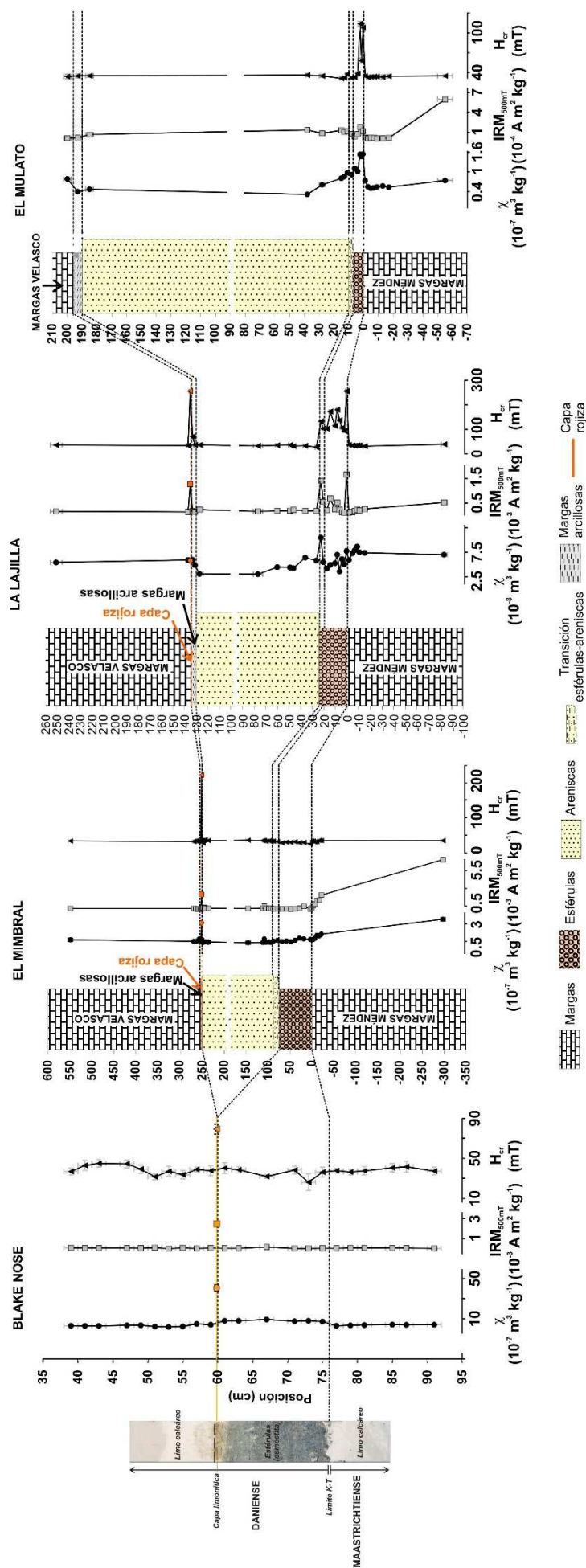


Figura 6.1.4. Correlación de los parámetros magnéticos para las secciones completas de Norteamérica cercanas a Chicxulub (Blake Nose, El Mimbral y El Mulato). Los símbolos naranjas indican los valores para las copas limoníticas rojizas situadas en las proximidades del pico en la abundancia de iridio de cada sección.

En los dos casos para los cuales se dispone de información detallada acerca del perfil de abundancia de iridio (Blake Nose, Martínez-Ruiz et al., 2001b, Figura 4.36; El Mimbral, este trabajo, Figura 5.6.1.15), el pico máximo de abundancia de iridio no se encuentra en la capa limonítica rojiza, sino por encima (0.5 cm en Blake Nose y 5 cm en El Mimbral). Para la Lajilla, donde no se dispone de un perfil de iridio detallado, los estudios previos sitúan el máximo de concentración de iridio o bien en el intervalo arcilloso justo encima de las areniscas (0.8 ppb, según Smit et al., 1996, y Bohor, 1996), o bien en la última parte de las areniscas (0.24 ppb, Stüben et al., 2005). En ambos casos el pico de iridio quedaría situado por debajo de la capa rojiza donde se detecta la firma magnética (entre 2 y 20 cm por debajo), ya que ésta se sitúa en los primeros centímetros de las margas danienses y por tanto por encima del intervalo arcilloso y de las areniscas. En Blake Nose y El Mimbral la anomalía de iridio es relativamente ancha, extendiéndose unos 10-15 cm en Blake Nose y unos 20 cm en El Mimbral, mientras que la firma o anomalía magnética es mucho más estrecha, circunscribiéndose a una capa de ~2 mm de espesor en Blake Nose y 0.5-1 cm de espesor en El Mimbral. En La Lajilla la firma magnética corresponde a una capa de 1-2 mm de espesor. Todo esto indica que, en los tres casos, el horizonte que presenta una firma magnética clara se encuentra desacoplado del pico de iridio.

Secciones incompletas cercanas al cráter de Chicxulub

El resto de las secciones mexicanas estudiadas (El Peñón, Rancho Nuevo, El Tecolote y Los Ramones) son incompletas: todos los materiales por encima del paquete de areniscas han sido erosionados, no conservándose por tanto los materiales finos dispersados por la pluma de impacto y enriquecidos en la fracción meteorítica. En estas otras secciones se detectan incrementos significativos de susceptibilidad, IRM_{500mT} y H_{cr} asociados a la presencia de fases de alta coercitividad (goethita, hematites) en la capa esferulítica de eyecta terrestres. Esto mismo se observa también en la capa esferulítica de La Lajilla (donde se detectan también oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos) y El Mulato, pero no en El Mimbral. También se detectan comportamientos magnéticos similares en las margas maastrichtienses alteradas de Rancho Nuevo y en una capa de bentonitas alteradas del Maastrichtiense terminal de Los Ramones. La correlación de los parámetros magnéticos de estas secciones incompletas se recoge en la Figura 6.1.5.

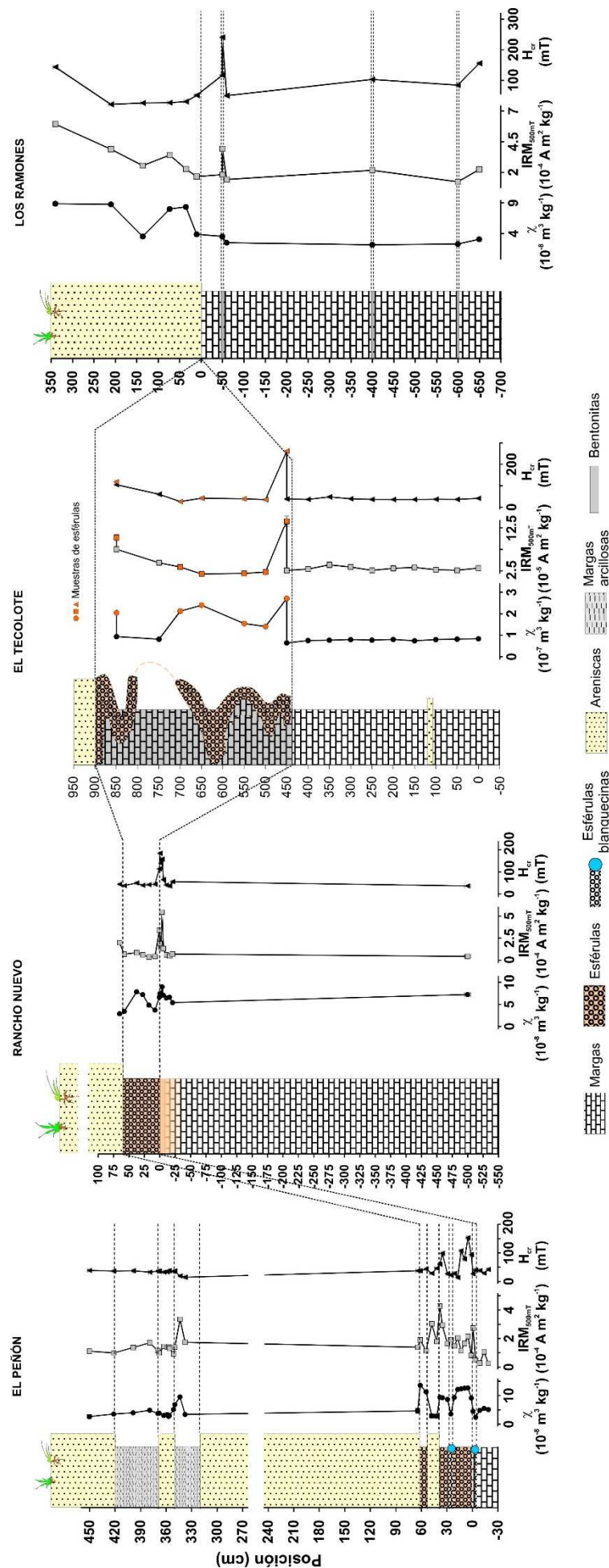


Figura 6.1.5. Correlación de los parámetros magnéticos para las secciones incompletas de Norteamérica cercanas a Chicxulub (El Peñón, Rancho Nuevo, El Tecolote y Los Ramones). Los símbolos naranjas en El Tecolote indican los valores de esférulas de la capa de eyecta terrestres.

Visión general

En las Figuras 6.1.6 y 6.1.7 se han dibujado unas columnas estratigráficas tipo que resumen la mineralogía detectada en las distintas secciones.

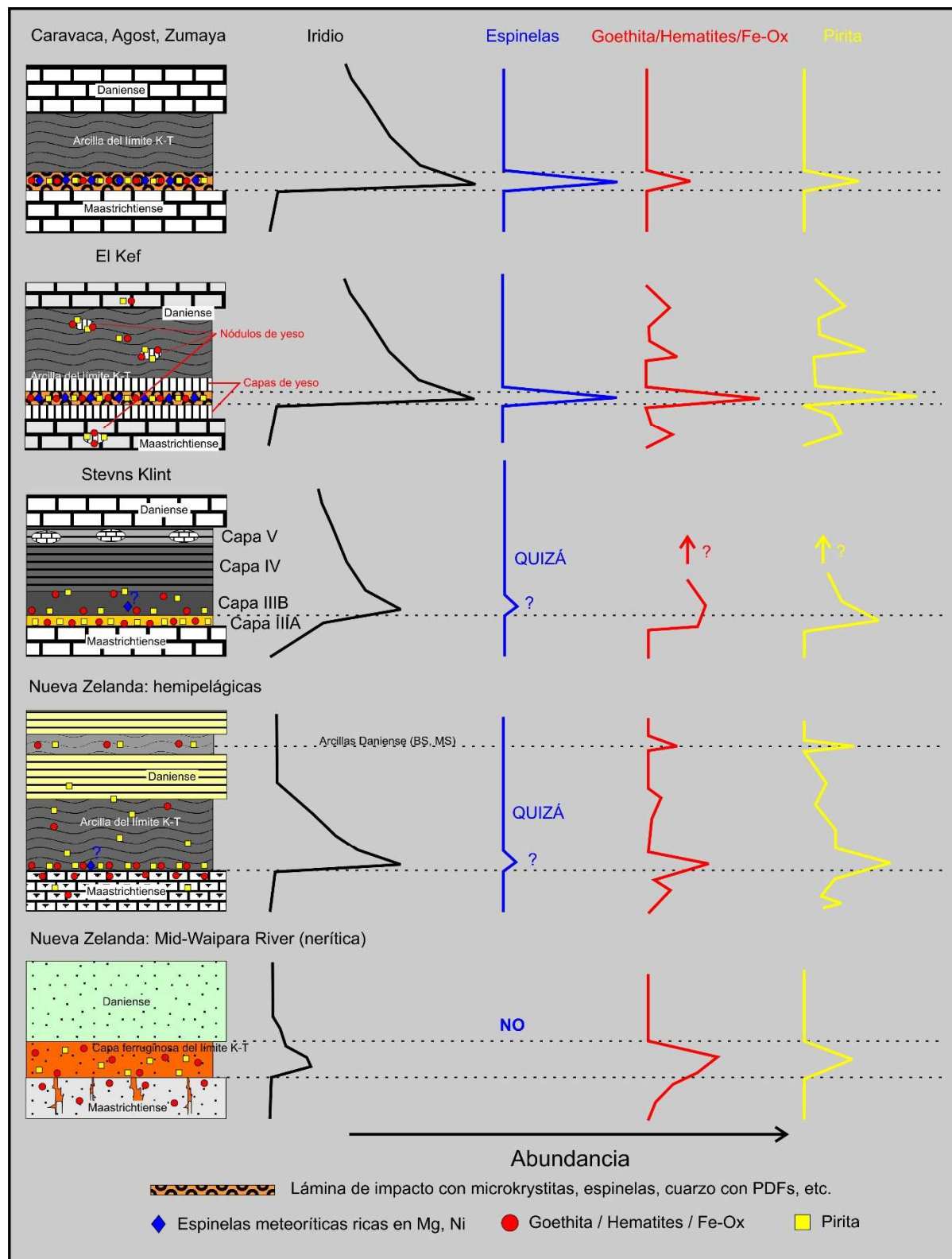


Figura 6.1.6. Columnas estratigráficas tipo que resumen la mineralogía detectada en las secciones. A la derecha, patrones esquemáticos de variación de la abundancia de iridio, espinelas meteoríticas, óxidos de hierro (goethita, hematites y/o oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, denotados como Fe-Ox) y pirita. BS=Branch Stream. MS=Mead Stream.

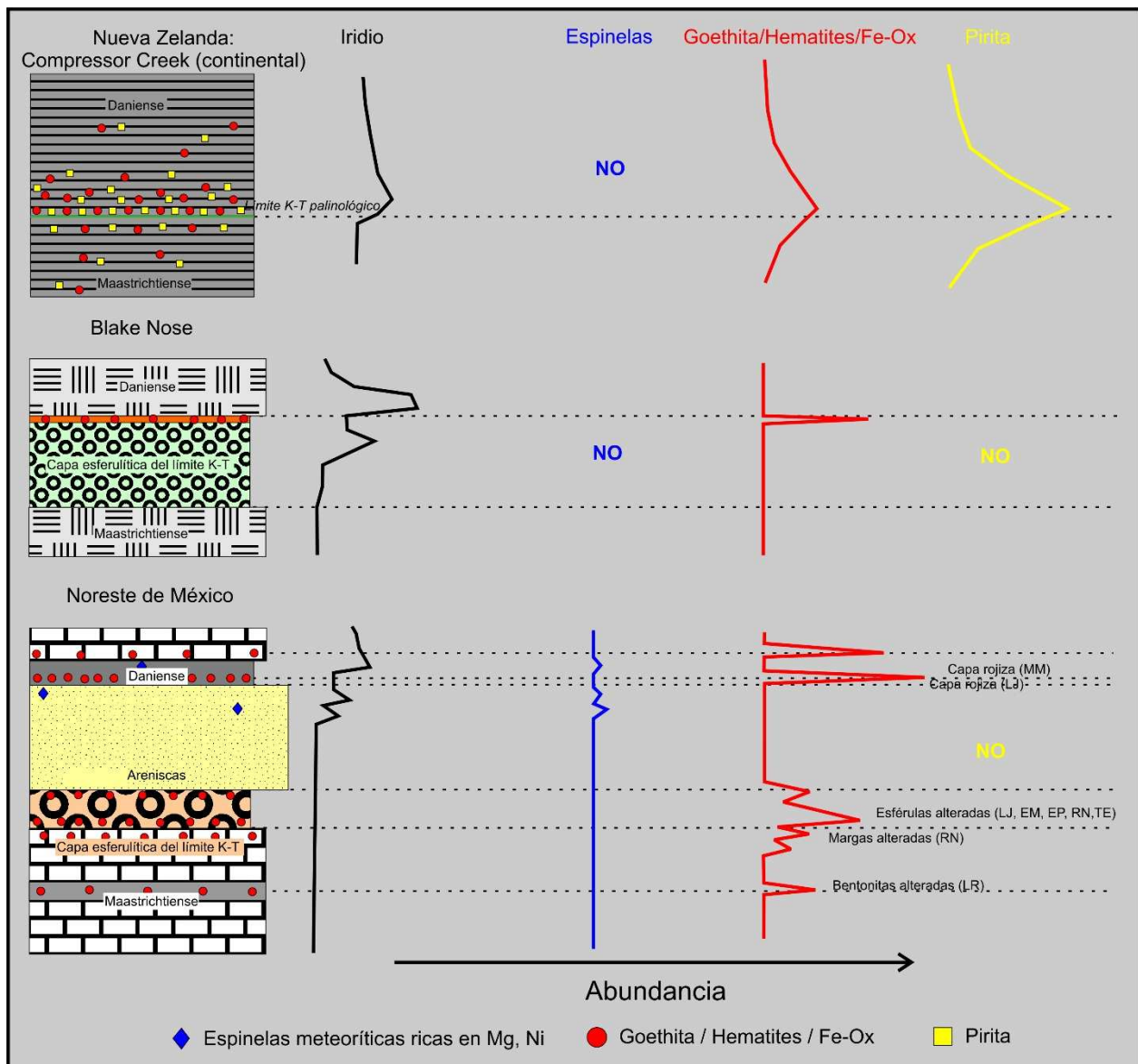


Figura 6.1.7. Columnas estratigráficas tipo que resumen la mineralogía detectada en las secciones. A la derecha, patrones esquemáticos de variación de la abundancia de iridio, espinelas meteoríticas, óxidos de hierro (goethita, hematites y/o oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos, denotados como Fe-Ox) y pirita. MM=El Mimbral. LJ=La Lajilla. EM=El Mulato. EP=El Peñón. RN=Rancho Nuevo. LR=Los Ramones. TE=El Tecolote.

Hay que remarcar el carácter esquemático o conceptual de estas columnas: la estratigrafía no está a escala y se ha simplificado, se han omitido algunos detalles en algunas secciones al englobarlas en uno de las columnas tipo (por ejemplo, no se representan las capas de calcita autigénica de Zumaya), la representación litológica es tan sólo indicativa (las litologías detalladas de cada sección pueden consultarse en el Capítulo 4), y las abundancias de iridio, espinelas, óxidos de hierro y pirita se representan de modo conceptual y cualitativo, no son cuantitativas. La abundancia de espinelas meteoríticas se ha representado teniendo en cuenta tanto la información previa disponible en la literatura como los resultados de magnetismo de rocas del presente trabajo, suponiendo que la fase de baja coercitividad representa a las espinelas. Por ejemplo, aunque en Caravaca y Zumaya existen trabajos previos que han confirmado la presencia de espinelas (Bohor et al., 1986; Robin et al., 1991; Rocchia et al., 1996b), en Agost no se ha encontrado ninguna publicación al respecto, pero los resultados de magnetismo de rocas indican que la lámina de impacto de Agost está igualmente enriquecida en una fase ferromagnética de baja coercitividad compatible con dichas espinelas meteoríticas, por lo que el comportamiento de las tres secciones se ha agrupado en el mismo conjunto. Para

Woodside Creek y Stevns Klint, algunos autores han reportado la presencia de espinelas en escaso número (Bohor et al., 1986; Morgan et al., 2006a), aunque los resultados de magnetismo de rocas no indican evidencias claras de su presencia. Por ello, para Stevns Klint y para la columna que incluye a Woodside Creek la abundancia de espinelas se ha representado con un pequeño pico (baja abundancia) y con un “QUIZÁ”. En las secciones donde no se ha reportado previamente la presencia de espinelas ni el magnetismo de rocas muestra indicios de ellas, se ha optado por escribir “NO” y suponer que en la práctica no hay espinelas o que su abundancia es tan baja que no son detectables mediante magnetismo de rocas. Las abundancias de goethita, hematites y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos, tal y como han sido deducidas del magnetismo de rocas, se han agrupado en una sola curva (curvas rojas). La abundancia de pirita, deducida también del magnetismo de rocas, se representa con curvas amarillas. Para algunas secciones concretas (El Kef, Stevns Klint, Mid-Waipara River, Blake Nose) se han construido columnas específicas, pues su litología es tan distinta que no es factible agruparlas con otras.

En la columna de las secciones neozelandesas hemipelágicas se ha incluido una capa de arcillas del Daniense, situada por encima de la arcilla del límite K-T. En realidad, sólo aparecen capas de arcillas danienses en las secciones de Branch Stream y Mead Stream y no en las otras secciones, lo cual se ha indicado poniendo entre paréntesis (BS, MS) al lado de la capa de arcillas. Del mismo modo, en la columna de las secciones del NE de México se han incluido elementos que en realidad sólo aparecen en alguna de las secciones: las bentonitas alteradas del Maastrichtiense (sólo en Los Ramones); las margas alteradas justo a techo del Maastrichtiense (en Rancho Nuevo); y las capas rojizas situadas encima del paquete de areniscas (en El Mimbral y La Lajilla). Esto se indica en la figura poniendo entre paréntesis las iniciales de las secciones donde se observan estas litologías y los picos de abundancia de goethita/hematites/oxi-hidróxidos de hierro asociados a ellas. Igualmente, se ha indicado que los picos de óxidos de hierro observados en la capa esferulítica del límite K-T se encuentran en La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo y El Tecolote, pero no en El Mimbral ni en Los Ramones (en esta última no se ha conservado la capa esferulítica).

6.2 FASE DE BAJA COERCITIVIDAD EN LA LÁMINA DE IMPACTO: ESPINELAS METEORÍTICAS

Identificación de la fase

Como se ha mencionado anteriormente una fase magnética intensa (altas χ e IRM_{500mT}) de baja coercitividad domina las propiedades magnéticas macroscópicas de la lámina de impacto en las secciones en las que está bien preservada: Agost, Caravaca y Zumaya. Esta fase está presente también en la lámina de impacto de El Kef, aunque mezclada con una elevada proporción de fases de alta o muy alta coercitividad (goethita y hematites) que ejercen un fuerte control sobre las propiedades magnéticas macroscópicas. En la sección de Woodside Creek, aunque no se detectan incrementos tan fuertes en la IRM_{500mT} y en la susceptibilidad, los datos magnéticos son compatibles con la presencia de fases de baja coercitividad que podrían ser similares a las de Agost, Caravaca, Zumaya y El Kef, aunque en una proporción mucho menor.

Los experimentos de magnetismo de rocas no permiten una identificación mineralógica inequívoca de esta fase de baja coercitividad, dado que los ciclos termomagnéticos son irreversibles, pero son compatibles con las espinelas meteoríticas ricas en Mg, Ni, con elevados estados de oxidación, cuya presencia ha sido reportada en numerosas secciones del límite K-T, incluidas varias de las analizadas en este trabajo: Caravaca (Bohor et al., 1986; Robin et al., 1991); Zumaya (Rocchia et al., 1996b); El Kef (Robin et al., 1991; Robin y Rocchia, 1998); y Woodside Creek (Bohor et al., 1986; Morgan et al., 2006a). Por ello hemos asignado esta mineralogía a la fase magnética de baja coercitividad.

Hay que señalar que para la sección de Agost no se ha encontrado ningún trabajo publicado acerca de la presencia o ausencia de espinelas meteoríticas en la lámina de impacto. Molina et al. (2005), en su descripción de la sección de Agost, indicaron la presencia de espinelas meteoríticas en la lámina de impacto, citando los trabajos de Smit (1982; 1990). No obstante, una lectura detallada de estos trabajos (especialmente de Smit, 1990, donde se describe el límite K-T de la sección de Agost) revela que no hay en ellos ningún dato acerca de la presencia o ausencia de espinelas en Agost, toda la información al respecto se refiere a Caravaca. A pesar de esto, al ser Agost tan cercana y tan parecida a Caravaca, es esperable la presencia de espinelas meteoríticas. Hay otras secciones estudiadas en este trabajo donde varios estudios mineralógicos previos han detectado la presencia de espinelas meteoríticas en muy bajas cantidades: en El Mimbrel (Rocchia et al., 1996a); y en La Lajilla (Bohor, 1996). Pero en este trabajo no se ha encontrado ninguna evidencia magnética de su presencia.

En algunos trabajos se aporta información cualitativa sobre la abundancia de espinelas en algunas secciones: en Zumaya la abundancia de espinelas en los restos de la lámina de impacto es reportada como alta (Rocchia et al., 1996b); en Woodside Creek es relativamente baja (Bohor et al., 1986); en La Lajilla se ha reportado la presencia de escasos cristales de espinelas meteoríticas (Bohor, 1996); y en Stevns Klint la información es contradictoria, ya que algunos autores han encontrado únicamente algunas espinelas de origen terrestre ricas en cromo (Hansen et al., 1988), otros autores reportan la presencia de espinelas meteoríticas sin mencionar ni abundancias ni composiciones (Morgan et al., 2006a) y otro trabajo indica la ausencia total de espinelas en la sección (Robin et al., 1994).

De todas las secciones estudiadas en este trabajo en las que previamente se han reportado espinelas meteoríticas, sólo se dispone de información cuantitativa sobre su composición, abundancia y tamaños típicos para unas pocas (Tabla 6.2.1). En general, las composiciones normativas de las espinelas meteoríticas del límite K-T están dominadas por la magnesioferrita (Fe_2MgO_4), con contribuciones menores pero importantes de magnetita (Fe_3O_4), trevorita (Fe_2NiO_4), espinela s.s. (MgAl_2O_4) y magnesiocromita (MgCr_2O_4), y contribuciones mucho menores de ulvöespinela (Fe_2TiO_4), hercinita (FeAl_2O_4) y cromita (FeCr_2O_4) (Glass y Simonson, 2013).

Las morfologías de los cristales de espinelas han sido descritas por todos los autores mencionados como variables: se han descrito morfologías o texturas octaédricas, esqueléticas, cruciformes y, en menor proporción, dendríticas (Figura 6.2.1), indicativas de cristalización a partir de un fundido de alta temperatura por enfriamiento relativamente rápido. Este enfriamiento rápido también parece necesario para explicar las composiciones intermedias de las espinelas: un enfriamiento lento habría conducido a su exsolución, transformándose una fase de composición intermedia (estable a alta temperatura, inestable/metaestable por debajo de la línea de *solvus* del diagrama de fases) en los términos extremos del sistema de solución sólida de las espinelas.

Ferrière y Robin (2005, 2009) analizaron la zonación composicional de las espinelas de Caravaca, encontrando que en un porcentaje significativo de cristales el núcleo está relativamente enriquecido en Cr, Al y Mg y empobrecido en Ni y Fe, mientras que en la zona más externa ocurre lo contrario. Esto podría indicar que la fugacidad de oxígeno habría aumentado a medida que los cristales fuesen cristalizando, con fugacidades menores al formarse el núcleo y mayores al formarse las partes exteriores. Los autores que proporcionan datos cuantitativos sobre los tamaños de las espinelas coinciden en señalar un rango de tamaños que va desde menos de 1 μm hasta 50 μm (o incluso más en algunos sitios).

Tabla 6.2.1. Composiciones medias (% peso), abundancias y tamaños de las espinelas meteoríticas en varias secciones.

	Caravaca ^a	Caravaca ^{b, c, d}	El Kef ^d	El Mimbral ^{c, d}
Nº análisis	19	138	151	45
TiO ₂	0.35	0.4	0.2	0.2
Al ₂ O ₃	6.62	5.2	5.7	4.6
Cr ₂ O ₃	11.16	9.0	16.9	7.1
Fe ₂ O ₃	55.23	57.3	48.7	60.1
FeO	9.41	12.7	12	12
MnO	0.27	0.5	0.5	0.1
MgO	12.52	9.0	9.8	10.3
NiO	3.67	5.2	4.6	3.5
Fe _{total}	45.98	50.87	43.42	51.40
Fe ³⁺ /Fe _{total}	84.0	80.4	78.6	82.7
Abundancia (espinelas/mg)*	?	~220	~220	0.3
Tamaño (µm)	15 → 50	< 1 → 50	< 1 → 50	?

(a) Kyte y Bostwick (1995). (b) Robin et al. (1991). (c) Robin et al. (1994). (d) Robin y Rocchia (1998)

(*) Con tamaños superiores a 1 µm.

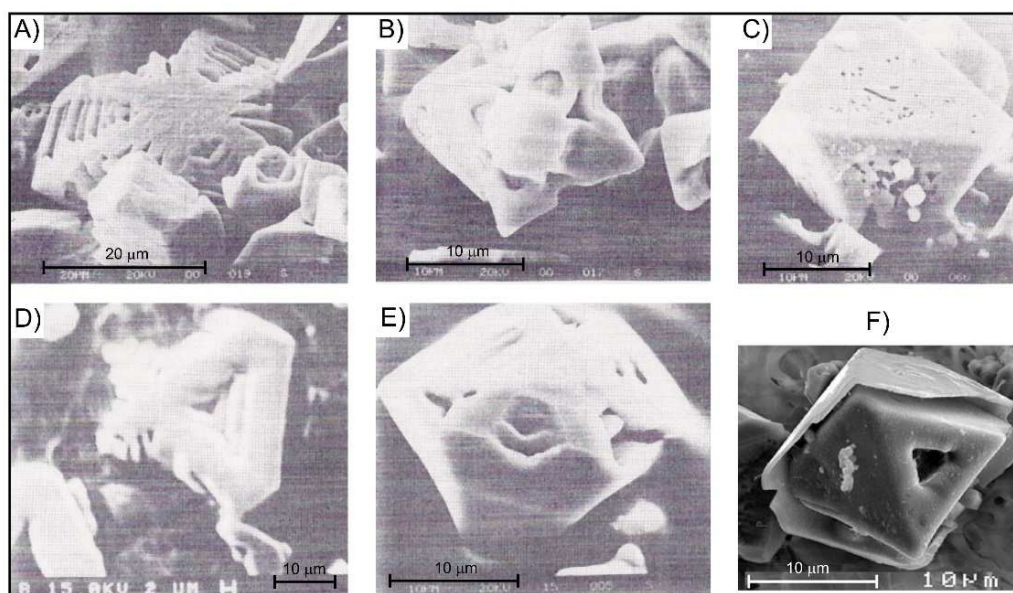


Figura 6.2.1. Imágenes SEM (Scanning Electron Microscope) de varias espinelas de morfología esquelética (A), cruciforme (B), octaédrica (C) y dendrítica-esquelética (D) de la lámina de impacto de Caravaca, así como cristales esquelético de Woodside Creek (E) y octaédrico-esquelético de Caravaca (F). (A-E modificados de Bohor et al., 1986; F modificado de Smit, 2005).

Teniendo en cuenta las características de los cristales de espinelas meteoríticas, cabe preguntarse qué propiedades magnéticas son esperables *a priori* para esta fase. Sus composiciones cercanas a la magnesioferrita implican una intensidad magnética elevada, ya que la imanación de saturación de este mineral es aproximadamente 20 Am²kg⁻¹ (Nagata, 1961), sólo ~4.5 veces menor que el valor de la magnetita (92 Am²kg⁻¹; Dunlop y Özdemir, 1997) y comparable al de una titanomagnetita TM60 (Fe_{2.4}Ti_{0.6}O₄, M_s=25 Am²kg⁻¹; Dunlop y Özdemir, 1997), que es uno de los minerales típicos de los basaltos submarinos responsables de las anomalías magnéticas del fondo oceánico (Dunlop y Özdemir, 1997). Para la magnetita, la transición monodominio-multidominio se produce para tamaños críticos del orden de 0.1 µm, aunque el valor concreto depende de la forma exacta de los cristales y de otros factores (el estado de esfuerzos e incluso la historia magnética de los cristales; Tauxe, 2010). Para una magnesioferrita, con una M_s 4.5 veces menor,

la energía magnética interna almacenada en un dominio magnético decrecerá de modo similar respecto a la magnetita, con lo que el tamaño crítico de la transición SD→MD crecerá inversamente. Por tanto, cabe esperar que los cristales de espinelas con tamaños de pocos μm se encuentren en estado PSD, aunque los de mayores dimensiones (hasta 50 μm) se encontrarán en estado MD. Las coercitividades esperadas serán bajas, ya que se trata de minerales de baja anisotropía magnetocristalina (Dunlop y Özdemir, 1997), las morfologías son mayoritariamente octaédricas y esqueléticas (es decir, formas poco alargadas y con baja anisotropía de forma) y además los estados PSD y MD se caracterizan por coercitividades menores que las propias del estado SD.

Las composiciones cercanas a la magnesioferrita hacen esperable que las temperaturas de Curie típicas caigan en el rango 300-500° C (para la magnesioferrita $T_c=315^\circ\text{C}$ según Nagata, 1961, y $T_c=440^\circ\text{C}$ según Hunt et al., 1995). Fabris et al. (1995) aislaron una maghemita rica en Mg procedente de rocas volcánicas cretácicas de Brasil, con $T_c = 320\text{-}360^\circ\text{C}$ y $M_s = 18\text{-}31\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, que podría servir también de modelo a las espinelas meteoríticas. En principio parece esperable que las curvas termomagnéticas de las espinelas sean irreversibles: por un lado, el elevado estado de oxidación de las espinelas meteoríticas hace esperable que se comporten como maghemitas con sustitución catiónica y que sufran inversión en hematites al ser calentadas por encima de 300-400° C (Dunlop y Özdemir, 1997); por otro lado, el calentamiento de las muestras durante un ciclo termomagnético es muy posible que sea capaz de reactivar la difusión iónica en estado sólido y por tanto la exsolución de las espinelas en términos más estables. No obstante, la maghemita rica en Mg descrita por Fabris et al. (1995) se mostraba estable frente al calentamiento hasta alta temperatura (700° C), originando ciclos termomagnéticos reversibles o sólo ligeramente irreversibles. Los autores atribuyen esto a la insolubilidad del Mg en la estructura de la hematites.

Se puede estimar la imanación de saturación esperada para una muestra de la lámina de impacto en el caso de Caravaca, donde se conoce la abundancia de espinelas (~ 220 espinelas/mg para tamaños $> 1\ \mu\text{m}$). Para hacer este cálculo se asignará una densidad media de 2.5 g/cm^3 y un espesor de 2 mm a la lámina de impacto, se considerará un tamaño medio de las espinelas de 15 μm , aproximando su morfología a una esfera, y se tomará una imanación de saturación de $M_s=20\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, propia de la magnesioferrita pura (Nagata, 1961; Hunt et al., 1995) y similar a la de la maghemita rica en Mg de Fabris et al. (1995). Realizados estos cálculos se obtiene un valor para la imanación de saturación de la lámina de impacto de Caravaca de $M_s \sim 0.04\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. La muestra total de la lámina de impacto de Caravaca se caracteriza por un valor de $M_s=0.06\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (Figura 5.1.2.9). Este valor está muy cerca del predicho. Si tenemos en cuenta las simplificaciones que se han hecho para efectuar la estimación, así como el hecho de que la abundancia de espinelas reportada por Robin et al. (1991) es para cristales mayores que 1 μm (su método no permitía contar ni analizar cristales más pequeños) y por tanto es una estimación conservadora, se puede concluir que los valores de M_s medidos son coherentes con los esperados para las espinelas que sabemos están presentes.

El resto de características magnéticas de la fase de baja coercitividad dominante en la lámina de impacto de estas secciones también coincide con las esperadas para las espinelas meteoríticas. La Figura 6.2.2 representa el diagrama de Day para las muestras totales de la lámina de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya, además de los extractos magnéticos de Agost y Caravaca. Las muestras de las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya caen bastante agrupadas en la parte baja de la región PSD. Su posición sobre las curvas de mezcla SD+MD sugiere que entre un 80 y un 95% de los cristales se encuentra en estado MD, frente a un 5-20% en estado SD (aunque hay que recordar que las curvas de Dunlop, 2002, sólo son estrictamente válidas para magnetitas). Esto está totalmente de acuerdo con lo esperado a partir de los tamaños reportados de las espinelas. Los extractos magnéticos manuales de Agost y Caravaca caen en la

misma región del diagrama, lo que indica que en ellos se ha extraído la fase de baja coercitividad característica. Por el contrario, el extracto magnético peristáltico de Agost, el extracto de microesférulas de Fe-O de Agost y los extractos de concreciones irregulares de Fe-O tanto de Agost como de Caravaca (también representados en la Figura 6.2.2) aparecen desplazados hacia arriba y a la derecha, lo que es compatible con la presencia en ellos de una mezcla de fases de baja y alta coercitividad.

El comportamiento durante la desimación térmica de la IRM y durante los ciclos termomagnéticos de las muestras de las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya parece también compatible con lo esperado para las espinelas, aunque en este caso surgen complicaciones añadidas debidas a la presencia de abundante goethita y de pirita, cuyas transformaciones mineralógicas durante el calentamiento tienen un efecto pronunciado en las curvas de Curie en los mismos rangos de temperaturas donde se esperan las caídas debidas a las temperaturas de Curie de las espinelas y a sus temperaturas de inversión. La mejor curva termomagnética que se ha obtenido en este trabajo proviene del extracto magnético de Caravaca (Figura 5.1.2.16), que, aunque ligeramente irreversible, indica temperaturas de Curie de 460° C (calculada con el método de la segunda derivada, lo que implica que las temperaturas de Curie reales deben ser algo inferiores). Estas temperaturas son claramente compatibles con lo esperado para las espinelas meteoríticas de composiciones cercanas a la magnesioferrita, como se ha visto anteriormente.

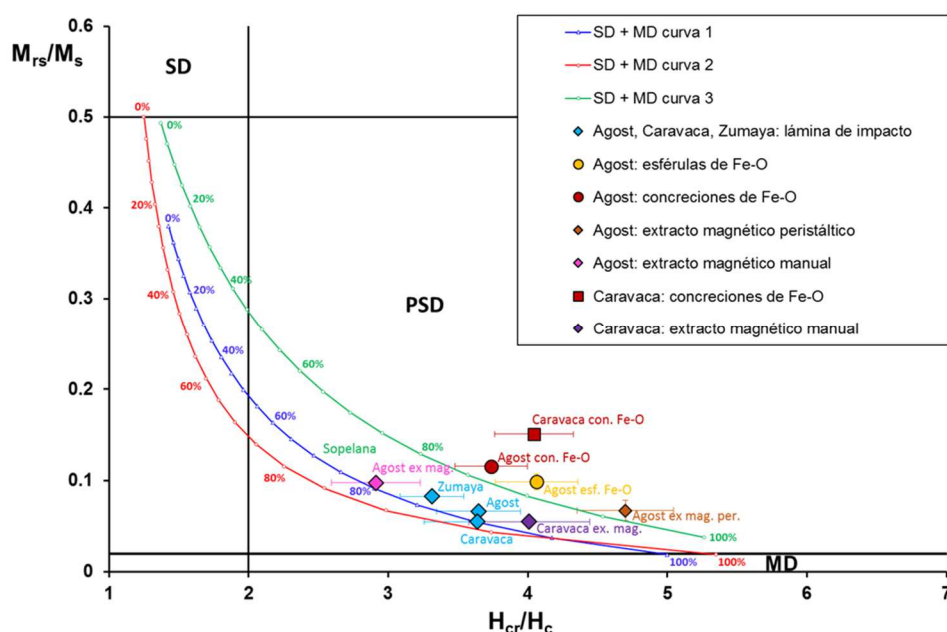


Figura 6.2.2. Diagrama de Day (límites de regiones y curvas de mezcla SD+MD de Dunlop, 2002) para las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya y los extractos magnéticos, de microesférulas de Fe-O y de concreciones de Fe-O de Agost y Caravaca.

Un último argumento que ayuda a afianzar la identificación de la fase de baja coercitividad con las espinelas meteoríticas es el hecho de que los autores que han analizado la composición y morfología de dichas espinelas han utilizado sistemáticamente métodos de separación magnética para concentrar las espinelas y poder someterlas después a los distintos análisis mediante microscopía electrónica, microsonda, etc. (ver por ejemplo Bohor et al., 1986, Robin et al., 1991, o Kyte y Bostwick, 1995, para varias descripciones detalladas del procedimiento de extracción magnética). Estos trabajos han demostrado que los diferentes procedimientos magnéticos empleados consiguen la separación de las espinelas, al igual que nuestro procedimiento de separación magnética manual consigue concentrar la fase característica de baja coercitividad en Caravaca y, en menor medida, en Agost. Esto implica que dichas espinelas son la fase magnética principal, o una de las principales, en las secciones estudiadas por dichos autores. Por tanto, todas

las evidencias disponibles apuntan claramente a las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni y con elevados estados de oxidación como la fase de baja coercitividad característica de Agost, Caravaca, Zumaya y El Kef.

Ausencia de la fase de baja coercitividad en secciones donde existen espinelas meteoríticas: sensibilidad a la concentración

En el apartado anterior se ha mencionado que hay varias secciones en las que diversos trabajos de mineralogía han reportado la presencia de espinelas meteoríticas, pero en las cuales no se ha encontrado evidencia magnética de su presencia. Este hecho requiere una explicación. Estas secciones son: Sopelana (Robin et al., 1994; Robin y Rocchia, 1998), El Mimbral (Rocchia et al., 1996a) y La Lajilla (Bohor, 1996). En Stevns Klint algunos autores han reportado la presencia de escasas espinelas (Morgan, 2006a), mientras que otros las han buscado y no las han encontrado (Robin et al., 1994).

Los datos magnéticos obtenidos en el presente trabajo indican que probablemente no hay espinelas meteoríticas en Stevns Klint, de acuerdo con el trabajo de Robin et al. (1994). En el caso de Sopelana, la ausencia de evidencias magnéticas de su presencia se debe probablemente a que en el punto muestrado para este trabajo la lámina de impacto no aparece, probablemente por haber sido re TRABAJADA y su material redistribuido en un amplio intervalo estratigráfico, como indican los datos de iridio (Martínez-Ruiz, 1994; ver la descripción de la sección en el apartado 4.2.4).

Por otra parte, tanto en El Mimbral como en La Lajilla las espinelas han sido halladas en muy escaso número: 0.3 espinelas/mg de concentración máxima en El Mimbral (Rocchia et al., 1996a); y tan sólo algunos cristales escasos y dispersos en La Lajilla (Bohor, 1996). En ambas secciones las espinelas se han hallado en las capas relativamente enriquecidas en iridio. Como se ha visto en el Capítulo 4, la estratigrafía del límite K-T en el NE de México es muy distinta a la de las secciones lejanas al cráter de Chicxulub. En El Mimbral y La Lajilla el límite K-T viene marcado por una capa decimétrica-métrica de esférulas alteradas diagenéticamente, correspondientes al material terrestre eyectado por el impacto meteorítico y emplazado balísticamente en una región amplia relativamente cercana al cráter. Esta capa de esférulas contiene algunos marcadores de impacto (relictos de vidrios de impacto, cuarzos con PDFs y nanodiamantes de impacto), pero todos ellos están formados por materiales originariamente terrestres, prácticamente no existe contaminación por material meteorítico en la capa de esférulas (Smit, 1999; Glass y Simonson, 2013). Encima de la capa de esférulas aparece un paquete de areniscas de espesor variable (hasta varios metros), formado por material sedimentario siliciclástico arrastrado mar adentro desde las plataformas y los taludes continentales en forma de los flujos sedimentarios de gravedad (flujos turbidíticos), producidos por el colapso de los márgenes continentales del Golfo de México y El Caribe causado por el impacto de Chicxulub (ver Glass y Simonson, 2013, para un resumen). Hacia el techo o inmediatamente encima de este paquete de areniscas y dando paso a las margas terciarias aparecen capas más arcillosas de grano fino, interpretadas como el depósito de baja energía que siguió a este evento de alta energía. Son estas capas de grano fino las que se encuentran relativamente enriquecidas en marcadores de impacto de origen meteorítico: abundancias relativamente altas de iridio y otros PGE y espinelas meteoríticas. Lo que hay que explicar, por tanto, es la ausencia de una señal magnética clara de una fase de baja coercitividad en la parte superior del paquete de areniscas y en la capa arcillosa que descansa sobre ellas, tanto en El Mimbral como en La Lajilla.

La explicación es inmediata si nos fijamos en las abundancias máximas de espinelas reportadas y las comparamos con las que se encuentran en las secciones distales como Caravaca o El Kef. En Caravaca la lámina de impacto contiene ~220 espinelas/mg y su susceptibilidad magnética e IRM_{500mT} son

aproximadamente 20 y 90 veces más elevadas que las de los materiales maastrichtienses y danienses, es decir entre 1 y 2 órdenes de magnitud superiores. Por otro lado, el máximo de abundancia de espinelas en Caravaca es aproximadamente 730 veces más alto que en El Mimbral (2-3 órdenes de magnitud). Puesto que la susceptibilidad y la IRM_{500mT} son parámetros normalizados por la masa, un descenso de 2-3 órdenes de magnitud en la abundancia de espinelas implicará un descenso similar en los valores de susceptibilidad e IRM_{500mT} . La señal de las escasas espinelas de El Mimbral y La Lajilla, por tanto, quedará totalmente superada por la del resto de minerales presentes en las muestras, lo que hace que sean indetectables mediante experimentos de magnetismo de rocas en muestras macroscópicas.

El resto de secciones en las que no hay evidencia magnética de la presencia de espinelas son: Flaxbourne River, Branch Stream, Mead Stream, Mid-Waipara River, Moody Creek Mine y Compressor Creek en Nueva Zelanda; Blake Nose en el Atlántico Norte; y El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote en México.

La sección de El Mulato es muy similar a El Mimbral y La Lajilla y en ella aparecen todas las litologías mencionadas. Aunque no se ha encontrado ningún trabajo publicado que reporte la presencia o ausencia de espinelas meteoríticas en El Mulato, los valores máximos de abundancia de iridio (0.99 ppb; Stüben et al., 2005) reportados en la capa arcillosa situada sobre el paquete de areniscas en esta sección son comparables a los de El Mimbral, por lo que sería esperable que en El Mulato también existiesen espinelas con abundancias parecidas a las de El Mimbral. En concordancia con lo anterior, en la capa arcillosa rica en iridio de El Mulato tampoco se ha detectado ninguna señal magnética debida a la presencia de espinelas. No obstante, el muestreo de la sección fue muy pobre en torno a la capa arcillosa (sólo una muestra de la misma, y otra muestra de las margas inmediatamente por encima), por lo que los resultados pueden no ser muy significativos. En el resto de secciones mexicanas estudiadas (El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote), las capas arcillosas de grano fino ricas en iridio no se encuentran representadas, debido a que los materiales han sido completamente erosionados y en la actualidad el techo del paquete de areniscas representa una superficie erosiva.

En Blake Nose tampoco se ha reportado la presencia o ausencia de espinelas meteoríticas. Esta sección está más alejada del cráter de Chicxulub que las mexicanas, pero comparte con ellas varias características estratigráficas: el límite K-T viene marcado por una capa esferulítica formada por material de impacto de origen fundamentalmente terrestre, emplazado en forma de flujos sedimentarios de gravedad, por encima del cual aparece material arcilloso de grano fino enriquecido en iridio (Glass y Simonson, 2013). Las abundancias máximas y los flujos integrados de iridio de Blake Nose (1.32 ppb y 25 ng/cm², respectivamente; Martínez-Ruiz et al., 2001b) son parecidos a los de las secciones mexicanas y significativamente menores que los de las secciones más distales como Caravaca o El Kef, por lo que es esperable que si en Blake Nose existiesen espinelas meteoríticas, sus abundancias serían similares a las de El Mimbral. Es decir, serían difícilmente detectables mediante magnetismo de rocas. Esto explica por qué no se detecta ninguna señal magnética clara de las espinelas en Blake Nose.

Todo esto conduce a una reflexión sobre el modo de generación y emplazamiento de los eyecta ricos en la fracción de material meteorítico en torno al cráter de Chicxulub. Las *concentraciones* de material de origen meteorítico en las secciones más alejadas del cráter son evidentemente mayores que en las secciones más cercanas, pero esto en principio puede ser resultado, simplemente, de que todos los eyecta están concentrados en una lámina de impacto de ~2 mm de espesor en las secciones más lejanas, mientras que se distribuyen en capas mucho más potentes en las secciones cercanas (metros si se incluyen los eyecta de origen terrestre; centímetros-decímetros si sólo se incluyen las capas de grano fino enriquecidas en iridio)

(Smit, 1999; Goderis et al., 2013). Los flujos integrados de iridio para las secciones estudiadas en este trabajo de las que se dispone de suficiente información aparecen recogidos en la Tabla 6.4.3 (más abajo): los flujos en Caravaca, El Kef y El Mimbrol son de 265, 80 y 44 ng/cm², respectivamente. En cuanto a los flujos o fluencias de espinelas meteoríticas, Robin et al. (1991) y Rocchia et al. (1996a) indican valores de 30·10⁴, 4·10⁴ y 3·10³ espinelas/cm² para Caravaca, El Kef y El Mimbrol, respectivamente. Vemos que ambos marcadores sugieren mayores aportes absolutos de material meteorítico en las secciones más lejanas que en las cercanas al cráter. Según esto, aparentemente, no sólo las concentraciones, sino también los *flujos integrados* (a lo largo de la columna estratigráfica) de material meteorítico serían más elevados en las secciones lejanas que en las muy cercanas a Chicxulub, aunque este patrón se ha de ver muy alterado debido a los procesos de alteración postdeposicional que ha sufrido la lámina de impacto en muchas secciones. No obstante, según diferentes autores (ver p. ej. Claeys et al., 2002, y Goderis et al., 2013), cuando se tienen en cuenta un número alto de secciones, no se observa un patrón geográfico coherente ni una variación sistemática de los flujos integrados de iridio en función de la distancia a Chicxulub.

Estos hechos han sido explicados por diversos autores en función de un modelo doble de dispersión de los eyecta generados por el impacto en Chicxulub (ver el apartado 2.1, Capítulo 2): mientras que la mayoría de los eyecta de origen terrestre (mucho más abundantes que la fracción meteorítica) habrían sido dispersados de modo fundamentalmente balístico en una región relativamente cercana al punto de impacto, el material del proyectil meteorítico habría sido totalmente vaporizado/pulverizado, dispersándose globalmente en forma de pluma de impacto (Pollastro y Bohor, 1993; Osinski et al., 2013; Glass y Simonson, 2013). Aunque el comportamiento de las plumas de impacto aún no se conoce bien (Glass y Simonson, 2013), parece que se expanden de modo aproximadamente adiabático alcanzando velocidades comparables a la del proyectil (Osinski et al., 2013). Según este modelo, la cantidad total de eyecta y los tamaños característicos de las microtektitas, microkrystitas, cuarzos con PDFs, etc., disminuirían con la distancia al punto de impacto, pero la fracción de material meteorítico presente en los eyecta sería mayor en las secciones lejanas que en las cercanas al cráter. Además, los resultados de modelización numérica de procesos de impacto indican que el material que forma el proyectil y que se incorpora a la pluma de impacto, así como el material terrestre que también se incorpora a la pluma, es el que mayor energía cinética desarrolla tras el impacto, por lo que alcanza mayores distancias del punto de impacto y se distribuye preferentemente lejos de él, lo que permitiría explicar mayores flujos integrados de iridio y espinelas meteoríticas en las secciones lejanas (Melosh, 1989; Melosh y Vickery, 1991; Morgan y Artemieva, 2008; Artemieva y Morgan, 2009). Todo lo anterior está de acuerdo con el modelo general de emplazamiento de eyecta distales propuesto recientemente por Glass y Simonson (2013), según el cual la proporción de material totalmente fundido frente a material parcialmente fundido o no fundido en absoluto en los eyecta aumenta con la distancia, así como el grado de metamorfismo de choque (representado por ejemplo por el nº de conjuntos de PDFs en los granos de cuarzo que han experimentado metamorfismo de choque).

Los resultados del magnetismo de rocas son totalmente compatibles con este modelo general de formación de láminas de impacto distales (*distal impact ejecta layers*; Glass y Simonson, 2013). Al servir como trazadores de la presencia y de la abundancia de las espinelas de origen meteorítico, las propiedades magnéticas indican la gran abundancia de éstas fases en las secciones más distales y su baja concentración en las más cercanas. No obstante, aquí se superponen otros factores que complican la interpretación directa del magnetismo de rocas: la presencia de fases de alta coercitividad acompañando o enmascarando la señal de las espinelas; y el hecho de que por debajo de una concentración determinada, las espinelas, aunque estén presentes, no serán detectables mediante magnetismo de rocas en muestras macroscópicas. Por eso, el magnetismo de rocas, tal y como se ha aplicado aquí, no es capaz de distinguir entre “ausencia total de

espinelas”, que podría estar causada por la mala preservación o la alteración de la lámina de impacto, y “baja proporción de espinelas”, debida a bajos flujos integrados de material meteorítico.

Ausencia de la fase de baja coercitividad en secciones donde existen picos de iridio: estado de preservación de la lámina de impacto

Otro punto que debe comentarse es la ausencia de señal magnética debida a las espinelas meteoríticas en secciones lejanas al cráter de Chicxulub donde sí existen anomalías positivas de iridio. La existencia de estas anomalías implica que en los horizontes enriquecidos de dichas secciones existe cierta cantidad de material de origen meteorítico. Por tanto, lo esperable es que en esas secciones se hayan depositado también espinelas meteoríticas, aunque su presencia o su ausencia no hayan sido reportadas hasta la fecha. Esto ocurre en Flaxbourne River (dos picos de Ir de 20 y 21 ppb separados por 1-2 cm), Mid-Waipara River (0.49 ppb), Moody Creek Mine (4.1 ppb) y Compressor Creek (como mucho 0.18 ppb, anomalía muy mal resuelta). A ellas se podrían añadir Sopelana, Stevns Klint y Woodside Creek, que como hemos visto presentan algunas evidencias magnéticas compatibles con la presencia de bajas cantidades de espinelas pero que también podrían ser explicables sin recurrir a esta fase meteorítica. Hay otras secciones en las que no se ha reportado la presencia de anomalías positivas de iridio, aunque podrían existir (simplemente no se han efectuado las medidas pertinentes), y que tampoco presentan evidencias magnéticas de la presencia de espinelas: Branch Stream y Mead Stream.

La ausencia de señal magnética debida a las espinelas en todas estas secciones implica que las espinelas o no están presentes o si lo están es en concentraciones muy bajas. ¿Cómo se explica esto, si existen anomalías de iridio? Como ya se ha demostrado (ver referencias en los Capítulos 1 y 2), lo habitual es que los picos de iridio se extiendan estratigráficamente por encima y por debajo de la lámina de impacto debido a procesos de difusión química postdeposicional en las aguas intersticiales del sedimento, a removilización diagenética, a la propia bioturbación o a un tiempo de residencia prolongado en el sistema atmósfera-océano tras el evento de impacto (Evans y Chai, 1997; Hull et al., 2011). Otros marcadores de impacto como las espinelas meteoríticas, los granos de cuarzo con PDFs y las microesférulas, quedan mucho más confinados estratigráficamente, muchas veces encontrándose únicamente en la lámina de impacto propiamente dicha y en los centímetros de material contiguos (el iridio puede llegar a extenderse varios decímetros o incluso metros en la columna estratigráfica). Por eso, las posibilidades de encontrar un pico de iridio que haya sido registrado sedimentariamente y haya sobrevivido a través del tiempo geológico hasta nuestros días son siempre mayores que las de encontrar una lámina de impacto intacta. Además, dado que las posibilidades de detectar magnéticamente las espinelas meteoríticas disminuyen cuando ésta fase se diluye en material terrestre, una alteración postdeposicional de la lámina de impacto puede hacer que sea más difícil detectar las espinelas. Por tanto, el magnetismo de rocas, en las secciones lejanas al cráter de Chicxulub, puede utilizarse como herramienta para estimar el grado de desarrollo o preservación de la lámina de impacto del límite K-T: sólo en las secciones con una lámina de impacto relativamente bien preservada se detectará la fase de baja coercitividad característica correspondiente a las espinelas meteoríticas, mientras que la ausencia de dicha señal sugerirá un mal estado de preservación de la lámina (siempre que el muestreo se efectúe con resoluciones centimétricas o subcentimétricas).

Los resultados de magnetismo de rocas apuntan por tanto a que en las secciones de Sopelana, Stevns Klint, Woodside Creek, Flaxbourne River, Branch Stream, Mead Stream, Mid-Waipara River, Moody Creek Mine y Compressor Creek o bien no se depositó o bien no se ha preservado una lámina de impacto nítida. En Woodside Creek la ausencia de una lámina de impacto bien preservada es, probablemente, consecuencia de la intensa alteración y degradación que ha sufrido la sección por el muestreo intensivo a que ha sido sometida

a través de los años, dado que los resultados de los trabajos pioneros realizados en ella sí parecían indicar la presencia de una lámina de impacto más nítida (Alvarez et al., 1980, 1982; Brooks et al., 1984, 1985; Bohor et al., 1986, 1987a). El magnetismo de rocas también indica que Agost y Caravaca presentan un estado de preservación excelente de la lámina de impacto, situándose entre las mejores secciones del mundo en este aspecto.

6.3 FASES DE ALTA COERCITIVIDAD EN EL LÍMITE K-T

Descripción de las fases

El segundo resultado central del presente trabajo es la detección sistemática de fases ferromagnéticas de alta o muy alta coercitividad asociadas al límite K-T. En este apartado nos centraremos en la descripción de estas fases y la discusión sobre su posible origen. Como se resume en la Tabla 6.1.1, en todas las secciones analizadas se han encontrado evidencias magnéticas de la presencia de goethita y/o oxihidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos, y, en algunos casos, aparece también hematites (por ejemplo en Agost, El Kef y El Mimbral). En las secciones lejanas al cráter con una lámina de impacto bien preservada (Caravaca, Agost, Zumaya y El Kef), estas fases se detectan en la propia lámina de impacto. En las secciones lejanas sin una buena lámina de impacto (Nueva Zelanda, Stevns Klint, Sopelana), estas fases se encuentran especialmente concentradas en la base de la arcilla del límite K-T. En las secciones completas cercanas al cráter, estas fases se encuentran en las capas limoníticas rojizas situadas encima de la capa esferulítica de eyecta terrestres (Blake Nose) o encima del paquete de areniscas de alta energía (El Mimbral, La Lajilla), en los tres casos cerca de los máximos de iridio. Estas fases de alta coercitividad parecen tener un espectro de tamaños de grano/cristal que incluye tamaños muy finos, del orden de pocas decenas de nanómetros, como indica la importante relajación de la IRM (con valores del parámetro de relajación δM del 20-30%, hasta el 50% en los casos más extremos). No obstante, estas fases incluyen también tamaños de grano mayores, como demuestra el hecho de que no toda la IRM se relaja y aparece orden magnético a temperatura ambiente.

Otro dato importante es que en casi todas las secciones, salvo Sopelana y las secciones cercanas a Chicxulub, en el mismo nivel estratigráfico donde aparecen estas fases de alta coercitividad los experimentos de magnetismo de rocas indican la presencia de pirita. Otros estudios indican también la presencia de yeso (muy abundante en El Kef, según nuestros resultados de difracción de rayos-X y también según Adatte et al., 2002; presente en menor cantidad en Agost, Caravaca y Zumaya, Martínez-Ruiz, 1994), la jarosita (Mid-Waipara River, Ferrow et al., 2011a, b; varias secciones tunecinas cercanas a El Kef, según Tribovillard et al., 2000, y Adatte et al., 2002) y la siderita (Stevns Klint, Christensen et al., 1973). Hay que remarcar que las fases de alta coercitividad, así como la pirita, aparecen también en las secciones dominadas por las espinelas meteoríticas (Caravaca, Agost y Zumaya), aunque en ellas la señal magnética (susceptibilidad, IRM y coercitividad de la remanencia) está fuertemente controlada por las espinelas de baja coercitividad.

En las secciones completas cercanas a Chicxulub (Blake Nose, El Mimbral y La Lajilla), como se ha dicho, se detectan fases de alta coercitividad en la capa rojiza limonítica cercana al pico de iridio. La única sección mexicana que conserva el horizonte enriquecido en iridio pero en la que no se han detectado fases de alta coercitividad en o cerca de este horizonte es El Mulato, aunque esto puede deberse a un muestreo deficiente. En todas las secciones norteamericanas (salvo en El Mimbral y Blake Nose) se detectan fases de alta coercitividad (goethita principalmente) en la capa esferulítica formada a partir de los eyecta de origen terrestre (*target material*). En algunas secciones (Rancho Nuevo y Los Ramones) también aparecen estas

fases en materiales alterados del Maastrichtiense final (margas rojizas en Rancho Nuevo y bentonitas alteradas en Los Ramones).

Además de sus coercitividades muy elevadas, sus espectros de coercitividad aproximadamente lineales o incluso cóncavos hacia arriba en el rango 0-500 mT (y a campos más altos, al menos en el caso de El Kef y El Mimbral, donde se obtuvieron curvas hasta 2.15 T, y Agost, donde se alcanzaron 4.92 T) y los elevados porcentajes de relajación de la IRM, que indican que una parte de estas fases tiene tamaños de grano/cristal muy pequeños, estas fases de alta coercitividad dominadas por la goethita tienen otra característica común: sus temperaturas de Curie parecen ser relativamente bajas, según indican los ciclos termomagnéticos. La temperatura de Curie de la goethita pura es de 120° C (Dunlop y Özdemir, 1997), pero nuestros ciclos termomagnéticos apuntan a temperaturas de Curie sistemáticamente inferiores o cercanas a los 100° C. A partir de los ciclos obtenidos es difícil un cálculo preciso de las temperaturas de Curie de la goethita, dado que las caídas debidas a este mineral están muy suavizadas. Esto se debe a que la coercitividad de esta fase es muy alta y por tanto los campos aplicados durante el experimento no son capaces de saturar su imanación, con lo que su contribución a la señal queda bastante reducida. No obstante, un examen de los puntos de máxima curvatura en las caídas de imanación debidas a la goethita indica que éstos se encuentran sistemáticamente en el entorno de los 100° C, lo que implica que las temperaturas de Curie serían todavía menores (el método de la segunda derivada o de máxima curvatura sobreestima sistemáticamente las temperaturas de Curie reales; ver Metodología). La temperatura de Curie de la goethita se reduce drásticamente con la presencia de impurezas en su red cristalina, por ejemplo aluminio (Dunlop y Özdemir, 1997). Por tanto, las bajas temperaturas de Curie observadas en nuestras muestras podrían indicar elevados grados de sustitución catiónica del Fe^{3+} de la goethita por Al^{3+} u otros cationes. No obstante, hay que señalar que este hecho no es extraordinario en sí mismo. Si se examinan los resultados obtenidos para las diversas muestras ricas en goethita analizadas en el Apéndice A.2 (apartado A.2.3), se observa que la mayoría de goethitas analizadas tienen temperaturas de Curie sensiblemente inferiores a 120° C. El caso más claro es el del Hardground-1, formado por goethita casi pura con una temperatura de Curie de 79° C (calculada directamente a partir del punto de inflexión, por lo que es bastante precisa).

Del mismo modo, los altos porcentajes de relajación de la IRM de las goethitas del límite K-T tampoco parecen ser una característica distintiva. Observando de nuevo el comportamiento de las goethitas del Apéndice A.2, especialmente de los Hardgrounds 1 y 2, se observa que sus ciclos de IRM, medidos con el *Coercivity Spectrometer*, presentan porcentajes de relajación elevados, del orden del 20%, lo que indica comportamiento superparamagnético y tamaño de grano fino.

En diversas secciones estudiadas en este trabajo la presencia de goethita, oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y pirita no es exclusiva de la lámina de impacto, de la arcilla del límite K-T o de las capas limoníticas adyacentes a los horizontes enriquecidos en iridio. Ya se ha mencionado el caso de las secciones mexicanas, donde se encuentran estas fases en la capa esferulítica (no enriquecida en fracción meteorítica) y en algunas litologías alteradas del Maastrichtiense terminal, pero los casos de El Kef y de las secciones neozelandesas son también muy claros. En El Kef se detecta abundante goethita, así como pirita y nódulos de yeso, en varios horizontes de los últimos 50 cm del Maastrichtiense y al menos en los primeros 50-100 cm del Daniense. Las curvas de IRM, los porcentajes de relajación de la IRM y las temperaturas de Curie de todas estas muestras ricas en goethita son todos bastante similares. No obstante, los datos indican claramente que estas fases, aunque están presentes en otros horizontes, son mucho más abundantes en la lámina de impacto.

En Nueva Zelanda, se detecta goethita en la muestra del límite palinológico de Compressor Creek, así como en las muestras inmediatamente adyacentes, siendo también evidente la presencia de pirita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos (ver las curvas termomagnéticas de la Figura 5.4.7.10). En esta sección, al haberse analizado sólo un conjunto muy reducido de muestras, no es posible determinar si estos minerales aparecen en otros horizontes estratigráficos. En Woodside Creek la arcilla del límite K-T está asociada a la presencia de goethita, pirita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos (ver las curvas termomagnéticas de las Figuras 5.4.1.11 y 5.4.1.13). En cantidades menores, estos minerales también aparecen en otros horizontes, por ejemplo en las porcelanitas situadas en +30.5+34.5 cm y +3+5 cm por encima del límite K-T (Figuras 5.4.1.9 y 5.4.1.12). En Branch Stream y Mead Stream, la arcilla del límite K-T está claramente asociada a la presencia de pirita. Aunque los ciclos termomagnéticos son menos claros al respecto (Figuras 5.4.3.8, 5.4.3.9, 5.4.4.9 y 5.4.4.10), también sugieren la presencia de goethita, que sería el mineral responsable de la contribución de alta coercitividad revelada por la IRM y de la posición de estas muestras en el diagrama de Day (Figuras 5.4.3.4, 5.4.3.6, 5.4.4.5 y 5.4.4.7). De nuevo, estos minerales no son exclusivos de la arcilla del límite K-T, sino que aparecen en otros horizontes, por ejemplo en muestras de sílex dolomitizado y arcillas danienses en Branch Stream, o varias muestras de calizas silíceas del Maastrichtiense y de sílex arcilloso y arcillas danienses en Mead Stream.

A pesar de las similitudes entre las mineralogías detectadas magnéticamente en el límite K-T y en esos otros horizontes, los datos indican que en general la abundancia de estas fases es mayor en el límite K-T. La Figura 6.3.1 muestra la variación estratigráfica del pico de imanación alcanzado durante la transformación térmica de la pirita en magnetita (M_{pirita}) tanto en El Kef 1, como en Woodside Creek, Branch Stream y Mead Stream. Para Compressor Creek, este parámetro ya se representó en la Figura 5.4.7.11.

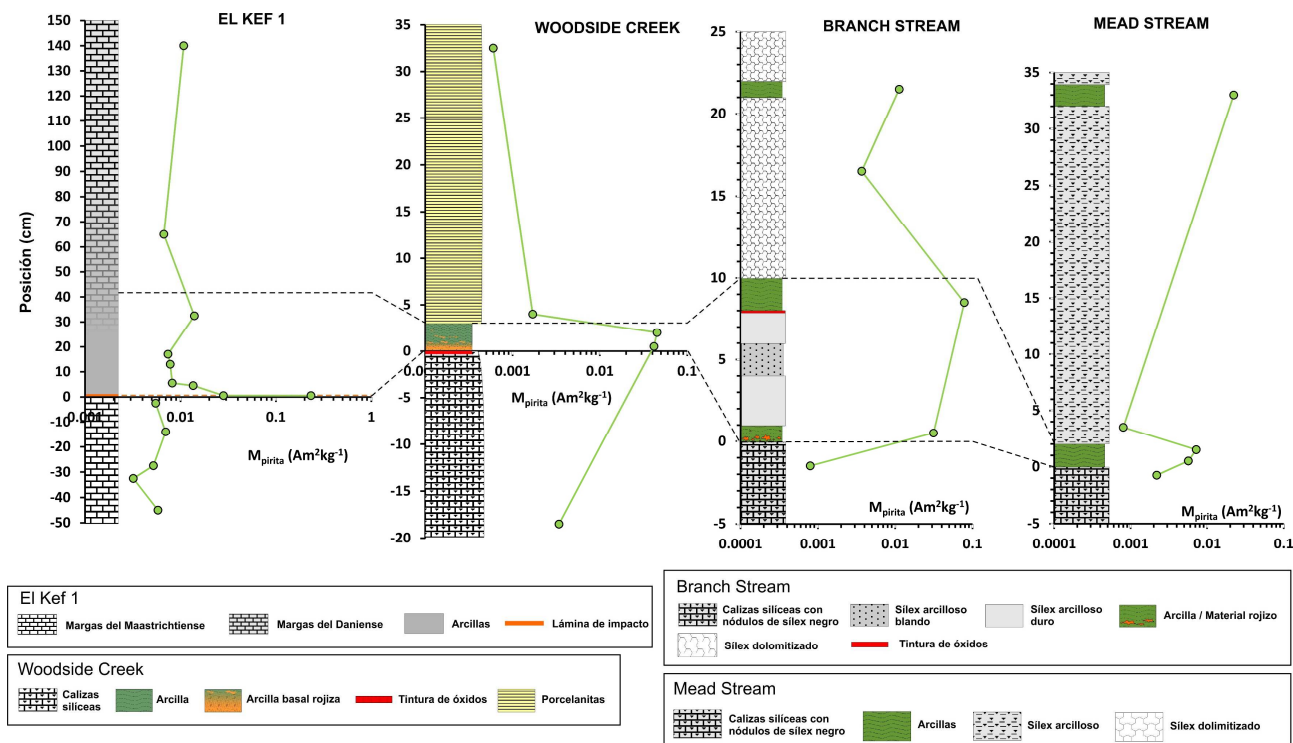


Figura 6.3.1. Variación estratigráfica de la abundancia de pirita, según los valores del pico máximo de la joroba de las curvas termomagnéticas debida a la transformación térmica de la pirita en magnetita (M_{pirita}), para las secciones de El Kef 1, Woodside Creek, Branch Stream y Mead Stream. Nótese que la escala del eje x es logarítmica.

En El Kef 1 la abundancia de pirita es claramente superior en la lámina de impacto que en el resto de muestras. Las fases de alta coercitividad siguen el mismo patrón, como evidencian los picos de IRM_{500mT} y de H_{cr} asociados a la lámina de impacto. En las secciones neozelandesas, como puede observarse en la figura, la abundancia de pirita es mayor en la arcilla del límite K-T que en el resto de muestras, salvo en el caso de Mead Stream. En Mead Stream, aunque la arcilla del límite K-T también está enriquecida en pirita respecto a las muestras contiguas, aparece más pirita en la segunda capa de arcillas del Daniense situada 33 cm por encima del límite. Aunque en las secciones neozelandesas la abundancia de pirita parece mantenerse alta en todo el intervalo arcilloso del límite K-T, y no sólo en su base, los datos magnéticos parecen indicar que la fracción de alta coercitividad es relativamente más importante en la base de la arcilla, a juzgar por los valores mayores de IRM_{500mT} y por las evidencias, más claras, en los ciclos termomagnéticos.

Todas estas consideraciones deben tenerse presentes a la hora de evaluar el posible origen de la goethita del límite K-T, de la hematites y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos que en ocasiones la acompañan y también de la pirita asociada tanto a la lámina de impacto de aquellas secciones donde se encuentra bien preservada, como a la arcilla del límite K-T de las secciones neozelandesas y Stevns Klint.

Origen de las fases

Para discutir los mecanismos de origen de la goethita, los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos y la hematites descritos en el apartado anterior hay que hacer una distinción previa. Por un lado están los casos en que estas fases se detectan o bien en la propia lámina de impacto (Caravaca, Agost, Zumaya, El Kef), o en la base de la arcilla del límite K-T enriquecida en iridio (Sopelana y las secciones neozelandesas), o bien en capas rojizas limoníticas situadas muy cerca de, aunque no coincidiendo exactamente con, el horizonte rico en iridio (Stevns Klint, Blake Nose, El Mimbral, La Lajilla). Para estos horizontes cabe la posibilidad de que las fases tengan un origen primario meteorítico, como postulan algunos autores (Wdowiak et al., 2001; Verma et al., 2001, 2002; Bhandari et al., 2002; Ferrow et al., 2011a, b; Vajda et al., 2015), aunque también existe la posibilidad de que se hayan originado durante la alteración postdeposicional de los materiales, ya sea durante la diagénesis temprana o en etapas más tardías, como sugieren otros trabajos (Christensen et al., 1973; Brooks et al., 1985; Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997, 1999, 2001b).

Por otro lado se tienen los casos en los que estas fases se detectan en zonas claramente separadas de los horizontes enriquecidos en la fracción meteorítica producida por el impacto del límite K-T. Así, en La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo, Los Ramones y El Tecolote fases parecidas se detectan en la capa esferulítica y en litologías maastrichtienses alteradas; en El Kef y varias secciones neozelandesas se detectan en los sedimentos del Maastrichtiense terminal y Daniense basal (además de en el límite K-T). Para estos horizontes la opción más evidente serán mecanismos de alteración postdeposicional de los materiales, dado que éstos no presentan ninguna evidencia de estar enriquecidos en la fracción meteorítica.

En la capa esferulítica de las secciones mexicanas prácticamente todos los materiales originales han sido alterados: las esférulas vítreas de impacto originales (procedentes de materiales terrestres eyectados por el impacto) se han transformado en arcillas (clorita-esmectita) y calcita, encontrándose en la actualidad sólo relictos de vidrio (Smit et al., 1992a, 1996; Bohor, 1996; Schulte y Kontny, 2005). Además, el estudio petrográfico y magnético de Schulte y Kontny (2005) revela que la goethita y la hematites detectadas en esta capa tienen un origen secundario, evidenciado por las relaciones texturales que guardan estos minerales con el resto de fases que han reemplazado a los vidrios de impacto originales (ver Figura 6.3.2).

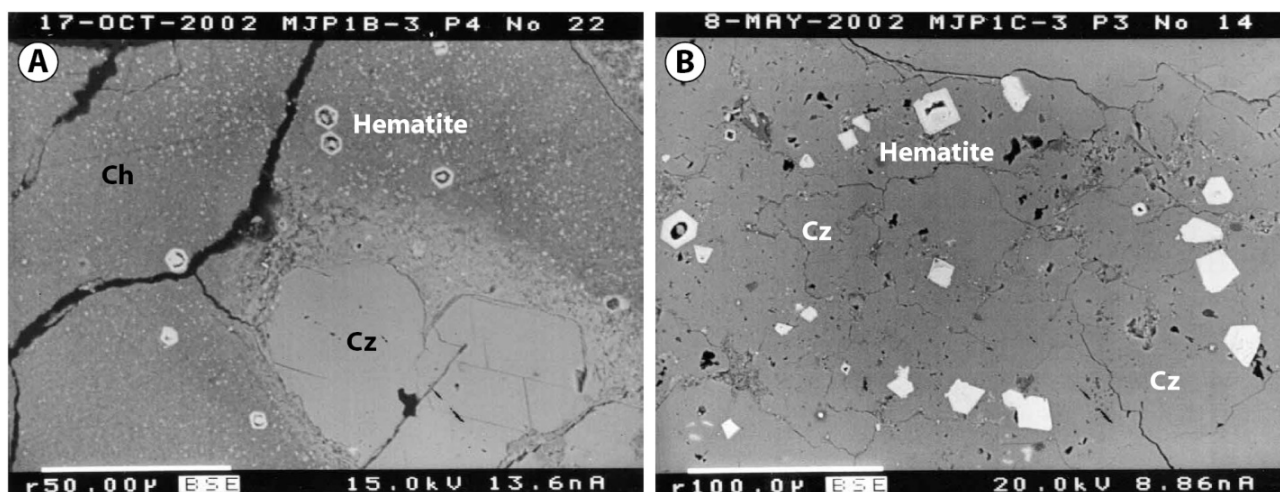


Figura 6.3.2. Imágenes de retrodispersión de electrones mostrando cristales de hematitas en el interior de esférulas alteradas diagenéticamente de la capa esferulítica de la sección de La Sierrita en el NE de México: A) esférula alterada a clorita; B) esférula alterada a calcita. Cz= calcita. Ch= clorita. (Modificado de Schulte y Kontny, 2005).

Estos autores llegan a sugerir que el grueso de la alteración experimentada por la capa esferulítica, incluyendo la generación de la hematitas y la goethita secundarias, se produjo durante un proceso de “autohidrotermalismo” de la capa esferulítica inmediatamente después de su emplazamiento supuestamente en caliente, aunque no aportan pruebas que permitan distinguir esta posibilidad de una alteración post-deposicional posterior. En el presente trabajo hemos visto que hay secciones donde las fases de alta coercitividad se concentran especialmente en los contactos de la capa esferulítica con los materiales infra y suprayacentes (La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo), lo que sugiere un origen durante fases más tardías de alteración. Hay dos secciones (El Mimbral y Blake Nose) donde no se detectan ni goethita ni hematitas en la capa esferulítica, lo que sugiere que éstas no son fases originales depositadas junto con las esférulas de impacto, sino que son fases secundarias cuya aparición, distribución y abundancia dependen de las condiciones específicas de cada sección.

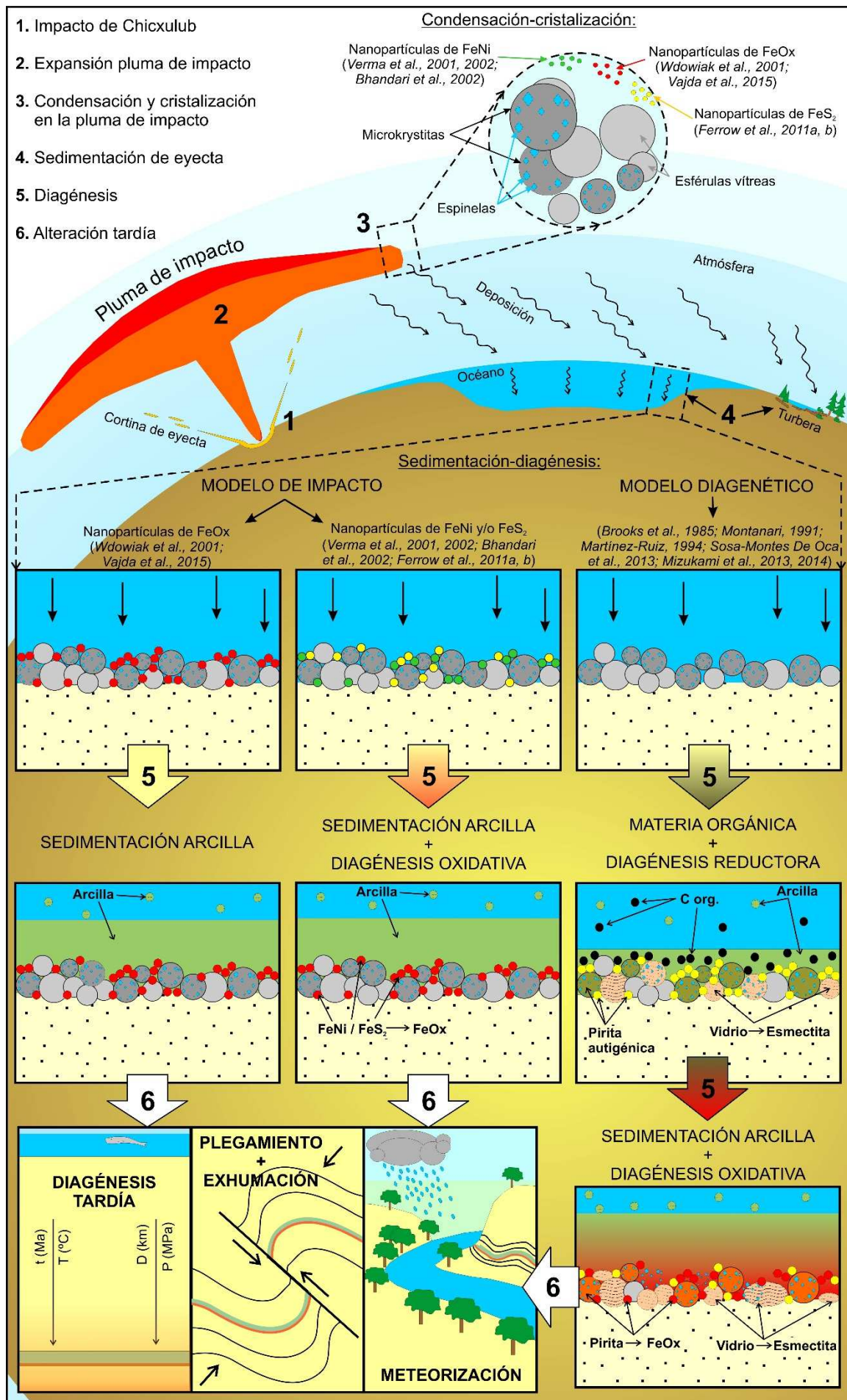
En algunas secciones neozelandesas hay horizontes distintos de la base de la arcilla del límite K-T en los que se detecta pirita, así como algunas evidencias de presencia de goethita y/o oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos. Véanse por ejemplo los casos de las capas de arcillas del Daniense de Branch Stream y Mead Stream, la parte baja de las porcelanitas del Daniense de Woodside Creek o diversas muestras de Moody Creek Mine. Esto sugiere que en estos horizontes la goethita y los otros oxi-hidróxidos se han formado probablemente como productos de oxidación a partir de la pirita. En sedimentos marinos hemipelágicos, la pirita es un mineral autigénico habitual formado durante la diagénesis temprana en el límite entre los horizontes subóxico y anóxico de la columna de sedimento, donde se encuentran los flujos difusivos de Fe^{2+} (descendente) y HS^- (ascendente) (Hesse y Schacht, 2011). El flujo de Fe^{2+} es producido a partir de oxi-hidróxidos de hierro que son utilizados como oxidante de materia orgánica por poblaciones de bacterias reductoras del hierro férrico. El flujo de HS^- se produce a partir de los iones sulfato (SO_4^{2-}) que son utilizados como oxidante de materia orgánica por las bacterias sulfatorreductoras. El encuentro de estos dos flujos da lugar a la precipitación de monosulfuros de hierro metaestables tipo mackinawita (FeS_{1-x}), pirrotinas con bajas proporciones de azufre (como $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), o incluso greigita (Fe_3S_4), que posteriormente se transforman en pirita (FeS_2) según mecanismos todavía no completamente conocidos (Froelich et al., 1979; Berner, 1981, 1984; Wang y Morse, 1996; Wilkin y Barnes, 1997; Benning et al., 2000; Roberts y Weaver, 2005; Hesse y Schacht, 2011). La producción de pirita durante la diagénesis temprana dependerá del desarrollo efectivo de una zona anóxica sulfídica en el sedimento, lo que depende tanto del aporte de materia orgánica al fondo marino como de la tasa de sedimentación (Hesse y Schacht, 2011). La oxidación de esta

pirita para originar oxi-hidróxidos de hierro, ya sean amorfos/nanocrystalinos o más desarrollados como la goethita y la hematites, se puede producir en cualquier momento posterior de la historia del sedimento: durante una etapa posterior de la propia diagénesis temprana, si las condiciones de sedimentación cambian y favorecen el establecimiento de condiciones oxidantes donde antes estaba la zona anóxica-sulfídica; durante el proceso de plegamiento y exhumación de los sedimentos, que puede ir acompañado de migración de fluidos oxidantes a través de la roca; o incluso durante la meteorización reciente de los materiales al ser expuestos a la atmósfera oxidante y las aguas oxigenadas de superficie.

En El Kef, hay diversas muestras maastrichtienses y danienses (al menos hasta 50-100 cm por encima y por debajo de la lámina de impacto) ricas en goethita y otros oxi-hidróxidos, en las que también se detecta pirita y en las que en campo se observó la presencia de nódulos de yeso, lo que vuelve a sugerir un origen a partir de la oxidación de la pirita. La presencia de yeso autigénico podría ser explicada también como producto de oxidación de la pirita, bien durante la propia diagénesis temprana, bien durante etapas más tardías de alteración por circulación de agua enriquecida en iones Ca^{2+} al atravesar una matriz rica en carbonatos, según la reacción general $\text{FeS}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeOOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ (sin equilibrar la estequiometría) (Pirlet et al., 2010; Hoareau et al., 2011). Este mecanismo es perfectamente capaz de explicar la asociación de restos de pirita no completamente oxidada, oxi-hidróxidos de hierro como la goethita y yeso observada en toda la sección de El Kef. Además, se trata de un mecanismo muy conocido que explica la generación autigénica de nódulos y venas finas de yeso en sedimentos marinos, especialmente en *shales* oscuras del tipo de las que precisamente encontramos en El Kef (Bain, 1990; Roberts y Weaver, 2005; Hoareau et al., 2011). Así mismo, es común que la oxidación de pirita mediada por microorganismos produzca jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ además de oxi-hidróxidos de hierro, dependiendo su proporción relativa de las condiciones de pH, concentración de O_2 , etc. (Konhauser, 2007). Esto podría explicar por qué en diversas secciones tunecinas relativamente cercanas a El Kef (Aïn Settara, Elles y El Melah) se ha detectado la presencia de jarosita asociado a los nódulos y venas de yeso y a la goethita (Trivobillard et al., 2000; Adatte et al., 2002).

Vemos por tanto que en el caso de los oxi-hidróxidos de hierro detectados en horizontes claramente separados de la lámina de impacto del límite K-T, hay evidencias de un origen secundario. Ahora se discutirá el caso de la goethita, hematites y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocrystalinos detectados en la propia lámina de impacto, en la base de la arcilla del límite K-T, o en capas muy cercanas al pico de concentración de iridio. Varios trabajos previos han propuesto un origen meteorítico o de impacto para estas fases, pero también hay evidencias que apuntan a un origen secundario puramente diagenético. Por tanto, a continuación se describirán dos modelos o procesos distintos que potencialmente podrían explicar la presencia de estas fases en el límite K-T: un modelo de impacto y un modelo de diagénesis temprana. Del modelo de impacto se darán dos variantes: un modelo de impacto puro y otro de impacto modificado por la acción de la diagénesis. A estos modelos hay que añadirles los procesos de alteración tardía y de meteorización que también habrán afectado a los materiales. En la Figura 6.3.3 se presenta un esquema o resumen conceptual de los elementos principales de estos diferentes modelos.

Figura 6.3.3 (Página siguiente). Esquema conceptual de los diferentes modelos posibles para explicar el origen de las fases ferromagnéticas de alta coercitividad del límite K-T. Se ha utilizado la abreviatura FeOx para denotar al conjunto de los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro (goethita, hematites, ferrihidrita, etc.).



Modelo de impacto

Wdowiak et al. (2001) detectaron mediante espectroscopía Mössbauer la presencia de oxi-hidróxidos de hierro nanocristalinos en el límite K-T en diferentes secciones, incluyendo las láminas de impacto de Caravaca y Agost, la base de la arcilla del límite K-T de Stevns Klint (probablemente la capa IIIA) y la capa rojiza de El Mimbrel. En todas las secciones la fase principal detectada fue goethita superparamagnética, con tamaños de unas decenas de nanómetros como máximo, salvo en dos secciones italianas (Petriccio y Contessa) donde fue hematites. Estos autores interpretaron esta “nanofase rica en hierro” (*iron-rich nanophase*) como un producto directo de condensación/cristalización en el seno de la pluma de vapor de impacto, e incluso sugirieron que, debido a su elevada relación superficie/volumen, podía ser la fase original portadora del iridio meteorítico presente en el límite K-T. Vajda et al. (2015), utilizando la misma técnica, detectaron la presencia de goethita nanocristalina superparamagnética y a veces también hematites en muestras procedentes de los eyecta proximales (de origen fundamentalmente terrestre) de varias secciones de Belice y el sur de México. Interpretaron estas fases del mismo modo que Wdowiak et al. (2001): como fases primarias meteoríticas condensadas/cristalizadas en la pluma de impacto y depositadas junto con los eyecta terrestres. Hay que señalar que Vajda et al. (2015) ni tan siquiera consideran la posibilidad de un origen diagenético, ni tienen en cuenta los resultados petrográficos de Schulte y Kontny (2005), que describieron fases similares de goethita y hematites en las capas esferulíticas de las secciones del NE de México, equivalentes a los eyecta analizados por Vajda et al. (2015), estableciendo firmemente su origen secundario en base a la petrografía. Sea como fuere, esta es la primera variante del modelo de impacto, que denominaremos *modelo de impacto puro*: la goethita y la hematites nanocristalinas serían fases primarias originales, formadas en la pluma de impacto, depositadas con otros eyecta y que habrían permanecido inalteradas hasta la actualidad.

Este modelo tiene varios problemas. En primer lugar, no tiene en cuenta las evidencias que existen en muchas de las secciones que indican que ha existido una fuerte alteración diagenética de los materiales del límite K-T. Siendo el hierro un elemento sumamente reactivo en las condiciones de la superficie terrestre y teniendo como tiene una importancia biológica de primer orden (Weber et al., 2006; Konhauser, 2007; Kendall et al., 2012), es difícil imaginar un escenario diagenético capaz de reemplazar completamente la mayoría de las fases originalmente presentes en las esférulas de impacto (microtektitas, microkrystitas y vidrios de impacto), pero que no haya afectado en absoluto a una posible nanofase de impacto rica en hierro. Los propios tamaños nanométricos y la misma elevada relación superficie/volumen mencionada por Wdowiak et al. (2001) hacen esperable que esta nanofase de goethita o hematites sea muy susceptible a la alteración en un escenario de removilización diagenética. A esto hay que sumar que por ejemplo en Agost y Caravaca, los trabajos de Martínez-Ruiz (1994) y Martínez-Ruiz et al. (1997) han demostrado que al menos una fracción importante (si no toda) de la goethita presente en la lámina de impacto tiene un origen diagenético. En Agost, la goethita es el mineral autigénico principal que ha reemplazado a las microkrystitas originalmente máficas, posiblemente formado por oxidación tras una primera etapa de reemplazamiento por pirita en condiciones fuertemente reductoras. En Caravaca la mayoría de las microesférulas de impacto han sido sustituidas por feldespatos potásicos, pero hay una cantidad apreciable de goethita que forma agregados irregulares con evidencias de haberse formado también por oxidación y pseudomorfización de framboides diagenéticos de pirita (ver Figura 6.3.4).

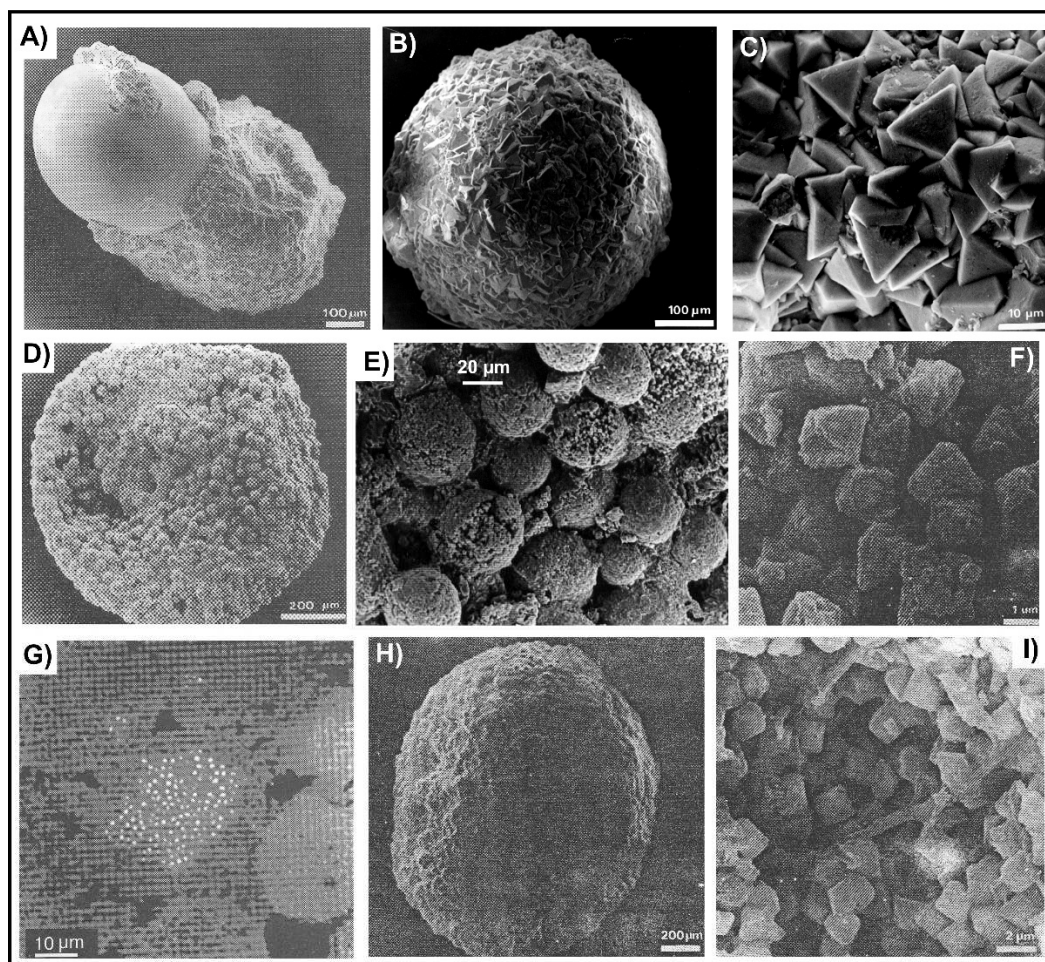


Figura 6.3.4. Microfotografías SEM de esférulas y agregados de Fe-O de la lámina de impacto de Agost y Caravaca (modificadas de Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1997, 1999). A) y B) Cristales octaédricos de pirita reemplazados por óxidos de Fe recubriendo dos esférulas (Agost). C) Detalle de B. D) Agregado de esférulas de Fe-O (Agost). E) Detalle de D. F) Detalle de E, mostrando la textura framboidal. G) Imagen de una lámina delgada mostrando framboides oxidados con relictos de pirita (Agost). H) Agregado de esférulas de Fe-O de Caravaca. I) Detalle de H.

Los mismos procesos de alteración han tenido lugar en Stevns Klint y en las secciones italianas estudiadas por Wdowiak et al. (2001), como han puesto de manifiesto los trabajos de Christensen et al. (1973), Montanari et al. (1983), Montanari (1991) y Montanari y Koeberl (2000). En cuanto a la capa rojiza de El Mimbrel, otros autores la han interpretado como un horizonte tipo *flaser* cementado por goethita secundaria (Smit et al., 1996). Además, en la presente memoria se ha demostrado inequívocamente que esta capa está desacoplada del pico de máxima abundancia de iridio: éste se encuentra en los materiales arcillosos depositados por encima de la capa rojiza (Figura 5.6.1.15). Por tanto, se ha demostrado que la “nanofase rica en hierro” de Wdowiak et al. (2001) no es la portadora del iridio meteorítico, y que al menos en El Mimbrel no está acoplada con el horizonte más rico en la fracción fina depositada a partir de la pluma de impacto, lo que pone en duda su interpretación como fase de impacto o meteorítica. En Blake Nose pasa algo parecido. Aunque Wdowiak et al. (2001) no estudiaron esta sección, en el presente trabajo se ha demostrado que la capa limonítica situada a techo de la capa esferulítica incluye una fracción muy importante de goethita con características magnéticas muy parecidas a la de El Mimbrel y muchas otras secciones, con tamaños que incluyen una importante fracción superparamagnética. Igual que en El Mimbrel, esta capa se encuentra desacoplada y ligeramente por debajo del pico de iridio (Figura 4.36). Autores previos han documentado que en Blake Nose se produjo un escenario de removilización diagenética capaz de explicar la precipitación de esta capa limonítica (Martínez-Ruiz et al., 2001b).

Otros autores que han sugerido algo parecido a este modelo de impacto puro son Morden (1993), quien informó de la supuesta presencia de micropartículas de hierro-níquel (FeNi) de origen meteorítico en la arcilla del límite K-T de Stevns Klint, o Bauluz et al. (2000), que reportaron la presencia en la misma sección de nanopartículas de óxidos de hierro de composición cercana a la goethita. Los resultados de Morden (1993) no han podido ser reproducidos en el presente trabajo, no habiéndose encontrado ninguna evidencia de la presencia de partículas de hierro o hierro-níquel ni en Stevns Klint ni en ninguna otra de las secciones estudiadas. En cuanto a la propuesta de Bauluz et al. (2000), los propios autores indicaron que las nanopartículas de óxidos de hierro aparecían intercrecidas con las esmectitas de alteración formadas a partir de los vidrios de impacto, lo que despierta serias dudas de que sean fases primarias y no fases de alteración secundarias.

La segunda variante del modelo de impacto, que aquí denominaremos *modelo de impacto + diagénesis*, fue propuesta por Verma et al. (2001; 2002) y Bhandari et al. (2002). Estos autores repitieron el tipo de medidas de espectroscopía Mössbauer realizadas por Wdowiak et al. (2001) en otras secciones del límite K-T (Anjar, Meghalaya, Turkmenistan, Gubbio). De nuevo, encontraron una fase de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro con tamaños nanométricos o de decenas de nanómetros, que fue identificada principalmente como goethita y hematites. Estos autores propusieron también un origen meteorítico para estas fases, en forma de nanopartículas que habrían cristalizado en el interior de la pluma de impacto, donde según ellos reinarían condiciones reductoras. No obstante, a diferencia de Wdowiak et al. (2001), propusieron que las nanopartículas meteoríticas originales habrían estado formadas por hierro o hierro-níquel y que posteriormente, tras su deposición, habrían sido alteradas para originar óxidos y oxi-hidróxidos de hierro tipo goethita y hematites. Posteriormente, Ferrow et al. (2011a, b) analizaron, también mediante espectroscopía Mössbauer, el límite K-T de las secciones neozelandesas de Mid-Waipara River y Compressor Creek. En Mid-Waipara River, en la base de la capa ferruginosa que marca el límite, reportaron la presencia de jarosita. En Compressor Creek, en la muestra correspondiente al límite K-T palinológico, detectaron la presencia de goethita superparamagnética nanocristalina. Interpretaron ambos minerales como productos de oxidación formados a partir de nanopartículas meteoríticas originalmente formadas en el seno de la pluma de impacto dominada por condiciones reductoras, al igual que habían hecho antes Verma et al. (2001, 2002) y Bhandari et al. (2002). No obstante, a diferencia de estos autores, Ferrow et al. (2011a, b) proponen que las nanopartículas meteoríticas o de impacto originales estarían formadas por marcasita (FeS_2 , sistema de cristalización ortorrómbico), no por FeNi. Según ellos, dado que la marcasita es metaestable a temperaturas inferiores a 700 K, se habría transformado en pirita (FeS_2 , sistema de cristalización cúbico), la cual se habría oxidado, según las condiciones diagenéticas específicas de cada sección, para originar las nanopartículas de goethita, hematites o jarosita detectadas en la actualidad. Según estos autores, la dinámica de la pluma de impacto conduciría a la formación preferente de nanopartículas esféricas, lo que explicaría la aparición de esta nanofase rica en hierro. En este punto parecen no tener en cuenta que uno de los materiales formados en la pluma de impacto son las microesférulas encontradas en la lámina de impacto de numerosas secciones por todo el globo, algunas de las cuales eran originalmente de tipo vítreo y otras eran microkrystitas con texturas cristalinas, las cuales tienen tamaños típicos de cientos de micras. Es decir, los datos empíricos indican que en la dinámica de la pluma de impacto no hay nada que obligue a la formación *preferente* de nanopartículas. Por otro lado, en la discusión de sus resultados, Ferrow et al. (2011a, b) reconocen que nanopartículas similares a las detectadas en el límite K-T pueden tener un origen puramente diagenético, pero defienden que el modelo de impacto+diagénesis explica mejor su presencia en numerosas secciones distintas en todo el planeta y su asociación exclusiva con el límite K-T.

En el presente trabajo se han mostrado varios hechos que van en contra de estas líneas de argumentación. En primer lugar, las fases ferromagnéticas de alta coercitividad asociadas al límite K-T no son

exclusivamente nanométricas. Los experimentos de magnetismo de rocas indican claramente que a temperatura ambiente una fracción muy importante de la goethita y la hematites detectadas presenta orden magnético, es decir no están en estado superparamagnético. Por tanto, estos minerales presentan una amplia distribución de tamaños de grano/cristal, con una población que efectivamente es superparamagnética y de grano fino, pero con otra fracción con tamaños de grano mayores. No se trata por tanto de una “nanofase”, sino de una “fase” cuyos tamaños de grano se extienden hasta la región superparamagnética. Los experimentos de espectroscopía Mössbauer realizados por los autores anteriores parece que son sistemáticamente incapaces de detectar la fracción de grano grueso de estos minerales. Aunque el tamaño de grano/cristal de estas fases no es *per se* una evidencia sobre su origen, sí va en contra de la idea propuesta por los autores que defienden un origen de impacto, según la cual un tamaño nanométrico sería la consecuencia esperable de su formación por enfriamiento rápido en el seno de la pluma de impacto en expansión. Otro punto muy importante es que estas fases ferromagnéticas, con una fracción nanocristalina, no se encuentran exclusivamente en el límite K-T en las secciones analizadas, en contra de lo que afirman Ferrow et al. (2011a, b): como se ha visto, aparecen fases de comportamiento magnético idéntico en materiales maastrichtienses y danienses, en la capa esferulítica de las secciones mexicanas, e incluso en muestras ricas en goethita de procedencias diversas que no tienen nada que ver con el límite K-T (por ejemplo los *hardgrounds* del Cenomaniense-Turonense analizados en el Apéndice A.2). Estos hechos invalidan la supuesta especificidad de estas fases, pero no *prueban* que la goethita, la hematites y los oxihidróxidos de hierro del límite K-T no procedan de una posible marcasita/pirita nanométrica condensada en la pluma de impacto.

Por otro lado, si la transformación diagenética de estas nanopartículas supuestamente meteoríticas hubiese consistido simplemente en una oxidación *in situ* para originar goethita, hematites, otros oxihidróxidos de hierro o jarosita, como proponen Verma et al. (2001, 2002), Bhandari et al. (2002) o Ferrow et al. (2011a, b), o también si las fases de goethita y hematites se hubiesen formado directamente por cristalización en condiciones oxidantes a partir de la pluma de vapor de impacto (como proponen Wdowiak et al., 2001, y Vajda et al., 2015), entonces las fases resultantes deberían encontrarse estratigráficamente acopladas tanto a los picos de iridio como a los de otros marcadores de impacto, como las espinelas, los cuarzos con PDFs, etc. Como se ha visto, en numerosas secciones esto no es así (Stevens Klint, Blake Nose, El Mimbrel, La Lajilla), sino que las capas de óxidos de hierro aparecen desplazadas respecto a los picos de iridio, lo que indica que probablemente se ha dado un escenario de disolución, removilización y reprecipitación diagenética del hierro. Por tanto, debemos concluir que al menos en estas secciones, las nanopartículas meteoríticas ricas en hierro, de existir, han debido ser disueltas durante las etapas de alteración de los materiales.

Según Ferrow et al. (2011a, b), la generalidad de la presencia de estas fases en el límite K-T hace muy difícil que sean explicables como productos diagenéticos puros: ¿por qué la diagénesis o la alteración post-deposicional, muy dependiente de las condiciones locales de cada ambiente sedimentario, habría de producir fases tan parecidas en secciones tan distintas y tan distantes justo en el límite K-T? Este es un punto a favor del modelo de impacto+diagénesis, aunque hay que señalar un hecho: el límite K-T, en las secciones marinas, está asociado sistemáticamente a una caída muy brusca del contenido en carbonatos y a una transición litológica muy fuerte y nítida. Esto hace viable que cualquier proceso de alteración postdeposicional que dependa de factores tales como la dureza, porosidad, permeabilidad, composición, comportamiento mecánico frente a la tectónica, etc. de los materiales, concentre su acción preferentemente en este cambio litológico. Es muy común encontrar precipitaciones minerales secundarias asociadas a límites mecánicos o composicionales en todo tipo de materiales geológicos. Además, como se verá a continuación, el límite K-T

está asociado a otro suceso global que podría, potencialmente, generar un escenario de diagénesis temprana común a numerosas secciones marinas y terrestres: la extinción biológica masiva causada, muy probablemente, por el impacto de Chicxulub.

Modelo de diagénesis pura

El segundo modelo que se abordará para explicar la aparición de las fases de alta coercitividad (goethita y hematites), los oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y otras fases como la pirita o la jarosita detectadas en el límite K-T se denominará *modelo de diagénesis pura*. Fue propuesto explícitamente por Brooks et al. (1985) para explicar la presencia de estos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro en la arcilla del límite K-T de Woodside Creek, y está apoyado por los resultados de otros muchos trabajos, como Christensen (1973), Lowrie et al. (1990), Montanari (1991), Martínez-Ruiz (1994), Martínez-Ruiz et al. (1992; 1997; 1999; 2001b), Kaiho et al. (2009), Tribovillard et al. (2000), Adatte et al. (2002), Sosa-Montes de Oca et al. (2013) o Mizakumi et al. (2014) (aunque no todos estos autores hayan mencionado explícitamente este modelo, los resultados van en esta línea). Según este modelo, la mortandad masiva acaecida tras el impacto de Chicxulub habría supuesto un aporte súbito de materia orgánica muerta al fondo marino, especialmente en ambientes sedimentarios neríticos y hemipelágicos que es donde se concentra la mayor parte de la biomasa marina y a donde iría a parar la materia orgánica muerta procedente de los continentes y arrastrada por los ríos y vientos hasta el mar. Puesto que la diagénesis temprana de los sedimentos viene completamente determinada por la degradación bacteriana de la materia orgánica (Froelich et al., 1979; Berner, 1981, 1984; Weber et al., 2006; Konhauser, 2007; Hesse y Schacht, 2011), este aporte repentino tiene la capacidad potencial de alterar profundamente las condiciones diagenéticas en todo tipo de secciones. Después de la extinción finicretácica, la caída abrupta del contenido en carbonatos sugiere un periodo de baja productividad primaria en la zona fótica, por lo que es esperable una caída considerable en el aporte de materia orgánica al fondo marino, como parece indicar la reorganización ecológica general experimentada por los ecosistemas bentónicos en numerosas cuencas oceánicas (Alegret y Thomas, 2005), aunque no en todas (Alegret y Thomas, 2009). Según esto, el límite K-T estaría asociado a un pulso positivo de corta duración en el aporte de materia orgánica al fondo marino, seguido de una época de aporte significativamente reducido o fluctuante.

¿Qué impacto podría tener esto en la diagénesis temprana? En la Figura 6.3.5 se recoge el esquema conceptual que se tiene actualmente sobre cómo se organiza la degradación de materia orgánica en la parte superior de la columna de sedimentos marina (Froelich et al., 1979; Berner, 1981, 1984; Konhauser, 2007; Hesse y Schacht, 2011). Este esquema (también válido para masas de agua continentales) puede consultarse en cualquier libro de referencia sobre diagénesis de sedimentos (por ejemplo en Hesse y Schacht, 2011), o sobre geomicrobiología (por ejemplo Konhauser, 2007). Según este esquema general, desarrollado en base a datos empíricos, la parte del sedimento donde se produce la diagénesis temprana (a temperaturas por debajo de 75º C y antes de la compactación y expulsión del agua intersticial) se organiza en zonas aproximadamente horizontales en las que se van sucediendo diferentes ecosistemas bacterianos, cada uno de ellos especializado en un conjunto de rutas metabólicas para la degradación de la materia orgánica. Esta organización tiene un carácter tanto espacial (gobernado fundamentalmente por la variable profundidad, o distancia a la interfaz océano-sedimento) como temporal, ya que una fracción de sedimento determinada irá siendo enterrada poco a poco por los sedimentos que se van depositando por encima de ella y por tanto se desplazará hacia abajo a lo largo de la columna sedimentaria, mientras que los horizontes de degradación de la materia orgánica permanecen a profundidad constante siempre que no se produzcan cambios en el aporte de materia orgánica o la tasa de sedimentación. La autoorganización en capas de las poblaciones bacterianas se establece en función de la energía libre que proporciona cada ruta metabólica y siguiendo los principios de competencia por los recursos entre especies: las especies capaces de obtener mayor energía de la

degradación de la materia orgánica (y por tanto con tasas metabólicas potencialmente mayores) son las primeras que atacan esa materia orgánica y se sitúan en las capas superiores. Las siguientes poblaciones se desarrollan más abajo utilizando la materia orgánica que o bien escapa a la acción de las poblaciones de las capas superiores o bien está en formas menos aprovechables.

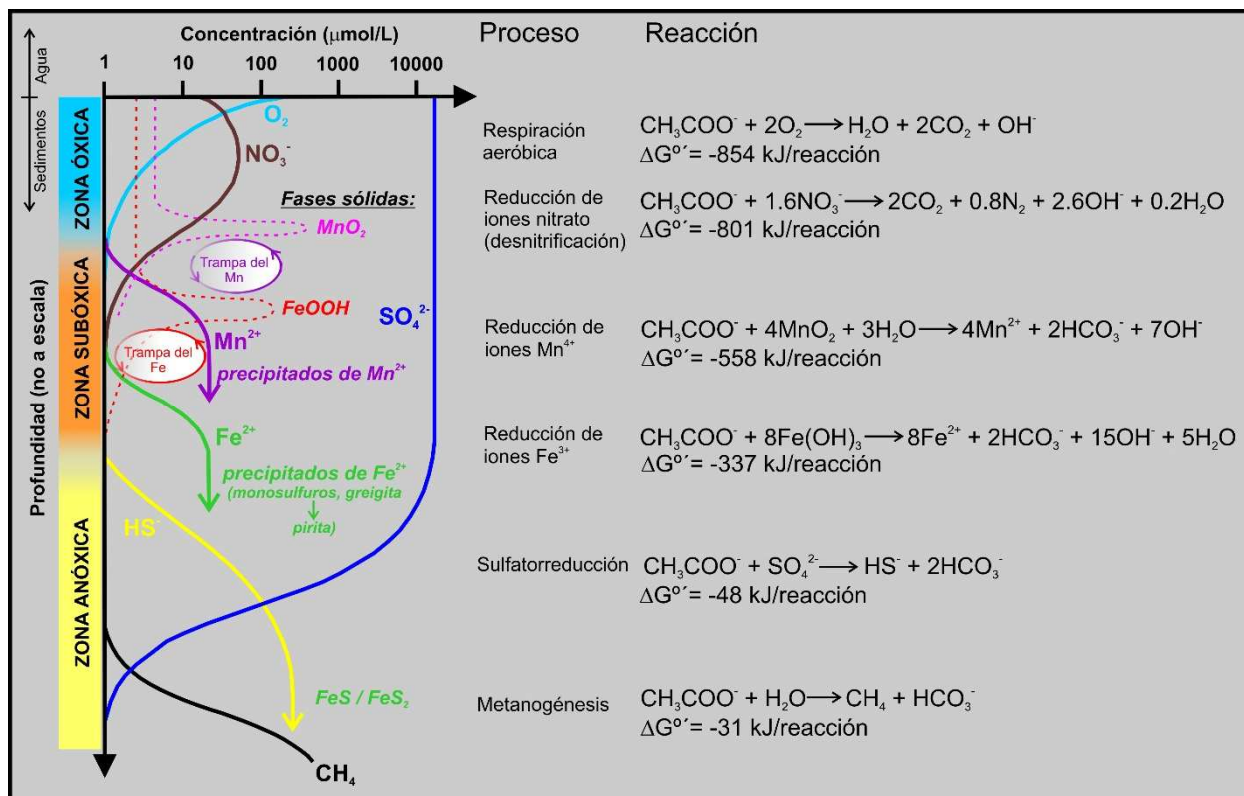


Figura 6.3.5. Esquema conceptual de los procesos de diagénesis temprana en la parte superior de la columna sedimentaria. En cada horizonte se indican las reacciones químicas principales que sigue la degradación de materia orgánica (fórmula genérica CH_3COO^- en la figura), sistemáticamente controladas por la acción de microorganismos (modificado de Konhauser, 2007, a su vez adaptada de Froelich et al., 1979). Se incluyen también las trampas del Mn (muy eficiente) y del Fe (poco eficiente) descritas por Froelich et al. (1979).

La profundidad a la que se desarrollan y la potencia que abarcan los distintos horizontes depende de dos variables principales: la tasa de aporte de materia orgánica al fondo marino y la tasa de sedimentación total. Cuanto más elevada sea la tasa de sedimentación, más rápido atravesarán los sedimentos la zona óxica y más materia orgánica escapará hacia abajo, con lo que se establecerá una zona anóxica más desarrollada. Cuanto más alta sea la tasa de aporte de materia orgánica, más rápido se consumirá el oxígeno de la zona óxica y más materia orgánica quedará disponible para las reacciones subóxicas y anóxicas, lo que hará que la zona óxica sea más estrecha (puede ser de tan sólo unos pocos milímetros de espesor) y que la zona anóxica se desarrolle más y se desplace hacia arriba su límite superior.

Otro elemento importante es la aparición de dos *trampas diagenéticas*, la del manganeso y la del hierro, que aparecen también indicadas en la Figura 6.3.5. Estas trampas consisten en un ciclo de reciclado continuo del Mn y del Fe. Ambas funcionan del mismo modo, así que nos detendremos en la del hierro. En la parte baja de la zona subóxica los microorganismos reductores del Fe^{3+} empiezan a utilizar éste ion, que se encuentra en fase sólida formando parte de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro como la hematita (Fe_2O_3), la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), la ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y otras especies amorfas, como elemento oxidante para la degradación de la materia orgánica. Esta reacción produce iones Fe^{2+} , solubles en el agua intersticial, que

se difunden tanto hacia arriba como hacia abajo en la columna de sedimentos. Los iones que se difunden hacia abajo se encuentran con el flujo difusivo ascendente de HS^- procedente de la zona anóxica, lo que da lugar a la precipitación de monosulfuros de hierro que eventualmente conducen a la formación de pirita autigénica, como se dijo más arriba. Pero los iones Fe^{2+} que difunden hacia arriba se encuentran tanto con las trazas de oxígeno que puedan quedar en la zona subóxica, como con el flujo descendente de iones NO_3^- producidos en la zona óxica. En ambos casos el resultado es la oxidación del Fe^{2+} , que vuelve a convertirse en Fe^{3+} insoluble y vuelve a precipitar en forma de oxi-hidróxidos de hierro tipo goethita y ferrihidrita. Este ciclo de reducción-oxidación del Fe funciona como una trampa, mantiene al Fe atrapado en una parte de la zona subóxica y hace que aparezca un pico en la concentración de oxi-hidróxidos de hierro sólidos justo en la parte superior de la trampa. La trampa del manganeso funciona igual, pero se sitúa un poco más arriba en la columna de sedimento, debido a los mayores potenciales redox involucrados. La trampa del manganeso es muy eficiente (una fracción elevada del Mn se ve atrapado en ella), mientras que la trampa del hierro es menos eficiente (una fracción importante de oxi-hidróxidos de hierro escapa inalterada a la acción de los microorganismos de la zona subóxica).

La existencia de estas dos trampas, como pusieron de manifiesto Froelich et al. (1979), es capaz de explicar la aparición de capas enriquecidas en óxidos de manganeso o en óxidos y oxi-hidróxidos de hierro en sedimentos litificados, siempre que se dé un escenario de diagénesis temprana en estado no estacionario (*non-steady state diagenesis*). Mientras se mantenga un estado estacionario (tasas de sedimentación y de aporte de materia orgánica constantes), las zonas redox y las trampas del Mn y del Fe permanecerán a profundidad constante, siempre en la zona saturada en agua y no litificada del sedimento. Pero si las condiciones diagenéticas cambian bruscamente, por ejemplo por un incremento del aporte de materia orgánica, de la tasa de sedimentación o un evento anóxico en las aguas oceánicas, las zonas redox y las trampas del Mn y del Fe se desplazarán hacia arriba en la columna de sedimento, con lo que los picos de concentración de óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro sólidos formados en el estado estacionario anterior pueden escapar hacia abajo y, si no son redisueltos completamente, eventualmente pueden quedar fosilizados en el sedimento.

En una situación en la que se produzca un aporte súbito de materia orgánica al sedimento, como podría ser el caso del límite K-T, lo esperable es que la respiración aeróbica de la zona óxica resulte sobreestimulada, lo que conduce al rápido consumo de todo el oxígeno disponible y al establecimiento de condiciones subóxicas y anóxicas a muy poca profundidad, con el desplazamiento hacia arriba de las zonas subóxica y anóxica. En estas nuevas condiciones, es esperable que parte de los óxidos y oxi-hidróxidos de Fe^{3+} (hematites, goethita y todo tipo de fases amorfas/nanocristalinas) sean disueltos y el Fe^{3+} reducido a Fe^{2+} , que se difundirá hacia arriba y hacia abajo en el resto del sedimento. Este Fe^{2+} en disolución estará disponible para ser reprecipitado en forma de monosulfuros de hierro metaestables, que evolucionarán para originar pirita, al reaccionar con el HS^- generado en la zona anóxica. Una vez generada esta pirita, un cambio a condiciones oxidantes más normales durante la propia diagénesis temprana podría conducir a su oxidación total o parcial para originar oxi-hidróxidos de hierro. En el caso del límite K-T, dado que el pulso de incremento del aporte de materia orgánica sería de corta duración (en términos geológicos; Sosa-Montes De Oca et al., 2013), esta etapa de diagénesis reductora sería rápidamente seguida por el reestablecimiento de condiciones más normales. Una vez consumida la materia orgánica, el oxígeno de las aguas oceánicas normales volvería a difundirse hacia el sedimento, probablemente avanzando hacia abajo como un frente de oxidación, oxidando la pirita autigénica, haciendo precipitar todo el Fe^{2+} que quedase en disolución en forma de oxi-hidróxidos de hierro en la parte superior del sedimento (es decir en la recientemente depositada lámina de impacto) y volviendo a desplazar hacia abajo los límites de las zonas redox. En las nuevas condiciones estacionarias post-límite K-T, la nueva trampa del hierro, reestablecida a más profundidad,

tendería a redissolver los oxi-hidróxidos de hierro generados en la lámina de impacto, una vez que ésta fuese enterrada por los nuevos sedimentos hasta alcanzar la profundidad de la nueva trampa del Fe. Pero al ser ésta poco eficiente, una fracción muy significativa de estos oxi-hidróxidos de hierro sobreviviría a su paso por la trampa del hierro, pudiendo quedar fosilizada. Se trataría por tanto de un caso extremo de diagénesis temprana en estado no estacionario.

La oxidación de la pirita autigénica formada según este modelo podría producirse, además de durante una posible segunda etapa oxidativa de la propia diagénesis temprana, en cualquier momento posterior de la historia del sedimento. Esta oxidación, dadas las condiciones o los ambientes adecuados, es también capaz de producir otras fases como la jarosita y el yeso detectados en el límite K-T en diversas secciones.

La formación de horizontes enriquecidos en óxidos y/o oxi-hidróxidos de hierro de alta coercitividad mediante procesos diagenéticos no estacionarios provocados por aportes súbitos de sedimentos ricos en materia orgánica ha sido documentada por diferentes autores (Wilson et al., 1986; Sahota et al., 1995; Passier et al., 2001; Passier y Dekkers, 2002; Larrasoña et al., 2003, 2006; Reitz et al., 2004). En todos estos casos un aporte súbito de material rico en materia orgánica, ya sea en forma de sapropel o en forma de turbidita, provoca el establecimiento de condiciones anóxicas o subóxicas en la parte superior de la columna de sedimentos. Después, es seguido por condiciones oxidantes más normales, resultando en la migración hacia abajo de un frente redox que por una parte oxida la pirita formada en la capa rica en materia orgánica (*burn-down*) y por otro lado genera un pico de concentración de óxidos y/o oxi-hidróxidos de hierro en el frente de oxidación. Este pico queda fosilizado cuando, debido a la compactación del sedimento y la pérdida de agua intersticial, se detiene el avance del frente redox. La mayoría de los autores se han centrado en la magnetita bacteriana (magnetosomas) que muy frecuentemente aparece asociada a estos frentes redox (Karlin et al., 1987; Tarduno y Wilkinson, 1996; Tarduno et al., 1998; Haese et al., 1998; Robinson, 2000; Larrasoña et al., 2003, 2006), aunque en muchos casos no se ha cuantificado la importancia relativa que puedan tener en estos frentes redox fosilizados los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro de alta coercitividad (goethita, hematites), u otras especies de oxi-hidróxidos de hierro amorfas/nanocristalinas, que se comportarían de modo paramagnético y por tanto podrían pasar desapercibidas en muchos experimentos de magnetismo de rocas. En el caso del límite K-T, estas especies amorfas/nanocristalinas pueden revestir mucha importancia, ya que durante los 66 Ma transcurridos desde su precipitación habrían tenido tiempo de madurar e ir ganando en cristalinidad, hasta originar goethita cristalina de muy alta coercitividad o incluso hematites (Cornell y Schwertmann, 2003). Además, una vez precipitados los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro en el frente redox y al ser desplazados hacia abajo en la columna de sedimentos y penetrar en la zona anóxica, los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro tipo goethita y hematites son más resistentes a la disolución que la magnetita (Robinson, 2000; Mohamed et al., 2011). Estos dos mecanismos (disolución posterior preferente de magnetita bacteriana y maduración de oxi-hidróxidos de hierro amorfos paramagnéticos para dar goethita y hematites de alta coercitividad), podrían implicar una diferencia entre frentes redox relativamente modernos (como serían la mayoría de los analizados por los autores anteriores) y frentes redox fosilizados muy antiguos (como sería el caso del límite K-T).

También se ha documentado la formación de horizontes ricos en oxi-hidróxidos de hierro en la parte más superficial de columnas sedimentarias dominadas por condiciones anóxicas (Leslie et al., 1990; Passier et al., 1998; Van der Zee et al., 2005). Además, Van der Zee et al. (2003; 2005), mediante espectroscopía Mössbauer, han demostrado que, en una amplia variedad de ambientes sedimentarios marinos y lacustres, la goethita nanocristalina, con una importante fracción superparamagnética, es el precipitado diagenético

principal que se forma en la parte superior de la trampa del hierro descrita por Froelich et al. (1979) y en la capa superior de columnas sedimentarias anóxicas, en lugar de la ferrihidrita como se ha supuesto tradicionalmente. Las características de esta ubicua goethita diagenética parecen muy similares a la detectada en el límite K-T.

Este modelo de diagénesis pura tiene varios puntos fuertes: es capaz de explicar, simultáneamente, la presencia de oxi-hidróxidos de hierro, pirita y otras fases, y no requiere (aunque sí permite) que estas fases estén perfectamente acopladas estratigráficamente con los picos de iridio; está en consonancia con los incrementos tanto en el contenido en materia orgánica (TOC, *Total Organic Carbon*) como en los biomarcadores de materia orgánica vegetal que se detectan sistemáticamente en el límite K-T en gran variedad de secciones (Martínez-Ruiz, 1994; Kaiho et al., 1999; Adatte et al., 2002; Hollis et al., 2003a, b, c; Arinobu et al., 2005; Mizakumi et al., 2013, 2014); integra las numerosas observaciones de que en muchas secciones del límite K-T se produjo un escenario de removilización de elementos químicos durante la diagénesis temprana, en muchas de ellas en condiciones fuertemente reductoras (Brooks et al., 1985; Izett, 1987; Martínez-Ruiz, 1994; Martínez-Ruiz et al., 1992, 1999, 2001b; Kaiho et al., 1999; Sosa-Montes De Oca et al., 2013); permite explicar también las evidencias de descensos en el contenido en oxígeno de las aguas marinas y continentales reportadas por distintos autores (Strong et al., 1987; Schmitz et al., 1988; Kaijwara y Kaiho, 1992; Coccioni y Galeotti, 1994; Kaiho et al., 1999; Maruoka et al., 2002; Alegret et al., 2003; Alegret y Thomas, 2005; Mizukami et al., 2013, 2014); y además incorpora el hecho de que en el límite K-T se produjo una extinción masiva (y por tanto una mortandad masiva), siendo muy difícil imaginar que un evento biológico de esta magnitud no tuviese algún tipo de consecuencias en los ambientes sedimentarios, tanto marinos como terrestres, en los cuales la inmensa mayoría de reacciones químicas y mineralógicas están provocadas o controladas biológicamente.

No obstante, el modelo tiene también puntos débiles. Por ejemplo, en Blake Nose y las secciones mexicanas no se ha detectado pirita, ni asociada a las fases de alta coercitividad ni en otros horizontes. Esto podría indicar que los procesos de alteración responsables de la aparición de la goethita, hematites y otros oxi-hidróxidos de hierro no se produjeron durante la diagénesis temprana en las secciones cercanas a Chicxulub, sino en etapas más tardías de alteración o mediante procesos diferentes. Según esto, el modelo de diagénesis reductora no sería de aplicación general, aunque aquí hay que hacer notar que es precisamente en las secciones más cercanas al cráter de Chicxulub donde parece fallar, es decir en las secciones donde se produjo un aporte masivo de material transportado por los flujos sedimentarios de gravedad debidos al colapso de los márgenes continentales del Golfo de México y Norteamérica. Parece lógico sospechar que un aporte de material en bloque de este tipo, caracterizado por contactos erosivos con los sedimentos del Maastrichtiense terminal, haya perturbado completamente los ecosistemas bacterianos de la parte superior de la columna de sedimentos, puede que incluso eliminándolos temporalmente o sellándolos con una capa de eyecta terrestres, decimétrica en el caso de Blake Nose, métrica en el caso del NE de México, seguida en las secciones mexicanas por varios metros de material siliciclástico de ambientes someros arrastrado mar adentro. Una perturbación tan drástica del bentos probablemente haya impedido una respuesta de tipo continuo (aunque rápida) a cualquier cambio en el aporte de materia orgánica, tal y como postula el modelo diagenético esbozado. Por otra parte, el aporte de materia orgánica muerta quedaría diluido por la enorme cantidad de sedimentos movilizad y depositados cerca del cráter de Chicxulub.

En otras secciones (El Kef, Nueva Zelanda) hay pirita y oxi-hidróxidos de hierro no sólo en el límite K-T, sino en otros materiales y horizontes maastrichtienses y danienses. Esto podría indicar que la aparición de pirita en estas secciones podría estar relacionada con condiciones diagenéticas no conectadas con la mortandad masiva del límite K-T, sino con las condiciones específicas de esas secciones, que parecen haber

conducido a la generación de pirita no sólo en el límite K-T sino en un contexto más general. No obstante, hay que decir que tanto en El Kef como en las secciones neozelandesas donde aparecen pirita y oxi-hidróxidos en otros horizontes, su abundancia total es mayor en el límite K-T, lo que apunta a que en el límite K-T de estas secciones se dieron unas condiciones *especialmente* reductoras durante la diagénesis temprana.

Otro punto que requeriría una explicación es que en las dos secciones continentales estudiadas, Moody Creek Mine y Compressor Creek, también se detecta la presencia de goethita, pirita y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos en el límite K-T, aun cuando el ambiente sedimentario es muy distinto al de las secciones marinas. En el caso de Compressor Creek esto no supone un problema demasiado importante, pues en esta sección el límite K-T se encuentra intercalado en litologías tipo mudstone que, aunque ricas en carbón, corresponden a un ambiente de sedimentación en el seno de una masa de agua dulce, para la que sería aplicable el mismo modelo de diagénesis temprana. En el caso de Moody Creek Mine el problema podría ser más serio, pues el límite K-T está intercalado dentro de una veta de carbón: el ambiente sedimentario en el momento del impacto de Chicxulub era de turbera, con un aporte masivo de materia orgánica ya establecido antes del impacto. En este caso es difícil ver por qué la mortandad del límite K-T habría tenido que suponer una perturbación diagenética importante, cuando el aporte de materia orgánica era ya muy alto en condiciones normales. De todos modos, hay que señalar que la mineralogía del límite K-T palinológico de Moody Creek Mine no presenta una anomalía significativa respecto al resto de muestras.

El modelo diagenético puro presentado aquí se basa en el paradigma actualmente vigente sobre el funcionamiento de la diagénesis temprana (Hesse y Schacht, 2011), que se fundamenta en un cuerpo de observaciones empíricas muy sólido. La mayoría de estas observaciones se han realizado estudiando multitud de columnas sedimentarias oceánicas y lacustres actuales donde se están produciendo de hecho estas reacciones. No obstante, la mayoría de estas observaciones, y por tanto el modelo resultante, se basan en sistemas naturales más o menos estacionarios o cuya dinámica a largo plazo no se conoce bien. Sin embargo, cabe destacar aquí que durante los últimos cinco años se han realizado algunos descubrimientos sorprendentes sobre cómo reaccionan los sedimentos marinos naturales cuando, en condiciones de laboratorio, son sometidos a una perturbación drástica en las condiciones diagenéticas. Nielsen et al. (2010) tomaron sedimentos sulfídicos marinos naturales de la Bahía de Aarhus (Dinamarca) y, tras eliminar mediante cribado toda la macrofauna de la parte superior del sedimento, procedieron a incubarlo sumergido en agua marina, tanto con oxígeno como anóxica. Al eliminar la macrofauna se inhibe su acción bioturbadora, que tiene el efecto de mezclar y oxigenar las capas superiores del sedimento, con lo que la columna de sedimento al iniciarse el experimento es esencialmente anóxica y sulfídica. Descubrieron que cuando el sedimento era incubado con agua oxigenada (pero no si se hacía con aguas anóxicas) empezaba a desarrollarse una zona óxica en su parte más superficial y una zona subóxica entre ésta y la zona anóxica-sulfídica inferior, y que dicha zona subóxica iba creciendo en espesor paulatinamente. Sorprendentemente, encontraron que las reacciones químicas establecidas en este sistema no eran las habituales según el modelo vigente de diagénesis temprana, sino que las zonas óxica y anóxica habían desarrollado un acoplamiento eléctrico directo, no mediado por las reacciones normales difusivas de la zona subóxica, sino por el transporte directo de electrones a través de un medio conductor no identificado. Así, la zona óxica estaba dominada por la reacción electroquímica $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, alimentada por los electrones producidos en la zona anóxica-sulfídica mediante las reacciones $2H_2S \rightarrow 2S + 4H^+ + 4e^-$ y $C_{org} + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$. Como medio conductor los autores propusieron nanocables bacterianos, es decir bacterias filamentosas capaces de conducir una corriente eléctrica a través de su cuerpo (quizá asistidas por minerales conductores externos como la pirita). Estas bacterias, acoplándose en filamentos multicelulares, serían capaces de atravesar toda

la zona subóxica (de hasta 2 cm de longitud en el experimento) y desacoplar espacialmente la oxidación de la materia orgánica en profundidad y la reducción del oxígeno superficial, utilizando esta especie de pila electroquímica como fuente de energía y desplazando competitivamente a las poblaciones bacterianas responsables de las reacciones dominantes durante las etapas estacionarias de la diagénesis temprana.

Estos resultados han sido confirmados y refinados por Risgaard-Petersen et al. (2012), que además estudiaron la evolución de este sistema bioelectroquímico, una vez que se había desarrollado, cuando se sustituye el agua marina oxigenada por aguas anóxicas. Estos autores proponen que el establecimiento de estos sistemas bacterianos electroquímicos es una respuesta transitoria relativamente común durante la fase inicial de recuperación tras un evento de anoxia. Una vez que la zona subóxica crece más allá de un espesor límite de algunos centímetros, parece que el sistema transitorio da paso al establecimiento de las zonas redox propias de la diagénesis en estado estacionario. Estos autores encontraron que, sistemáticamente, este sistema hacía aparecer una fina capa rojiza rica en oxi-hidróxidos de hierro precipitados en la parte más superficial del sedimento. Según su detallado modelo, esta capa se forma porque en la zona subóxica en expansión los valores de pH se vuelven ácidos (ya que las reacciones dominantes en la zona anóxica son productoras netas de protones), lo que conduce a la disolución de los monosulfuros de hierro, a la migración de los iones Fe^{2+} resultantes y a su precipitación en forma de oxi-hidróxidos donde se encuentran condiciones oxidantes. Además, proponen que, dadas las condiciones adecuadas, un sistema de estas características puede dejar una huella geológica en el registro sedimentario, indicando como posible ejemplo la zona de *upwelling* de África suroccidental.

Pfeffer et al. (2012) repitieron el mismo tipo de experimentos para intentar identificar a los microorganismos responsables. Demostraron inequívocamente que la conducción de electrones se realiza, de hecho, por nanocables bacterianos multicelulares, de hasta varios centímetros de longitud total, formados por bacterias de unas 3 micras de longitud con una superficie externa especializada en la conducción de electrones. Llegaron incluso a identificar genéticamente a las bacterias responsables como un nuevo miembro de la familia de las *Desulfobulbaceae*, que sería aeróbica y oxidadora del sulfuro. Un hecho que resulta muy revelador es que estos sistemas de conducción de electrones se establecen en sedimentos marinos perturbados en los que, antes de la perturbación, reinaba un modelo de diagénesis normal. Esto sugiere que los microorganismos responsables son capaces de alternar entre varios tipos de comportamiento: en condiciones normales, probablemente se ven recluidos a los microambientes donde, simultáneamente, confluyen localmente flujos de oxígeno y de iones sulfuro. Cuando hay un sistema de diagénesis normal bien establecido, el oxígeno es consumido muy por encima de alcanzarse la zona sulfídica, por lo que dicha confluencia debe producirse sólo en microambientes reducidos. Pero una vez perturbado el sedimento y eliminadas temporalmente las zonas óxica y subóxica, parece que estos microorganismos encuentran una ventaja competitiva y son capaces de asociarse multicelularmente y establecer un sistema propio de conducción de electrones que les permite “cortocircuitar” las reacciones difusivas normales de la zona subóxica y establecer una hegemonía transitoria que gobierna la diagénesis temprana del sedimento.

Además de en experimentos de laboratorio, muy recientemente se ha demostrado la presencia de este tipo de sistemas en una gran variedad de ambientes naturales (Malkin et al., 2014; Meysman et al., 2015). Todos estos ambientes, que van desde marismas salinas, cuencas estacionalmente hipóxicas, llanuras costeras mareales a manglares costeros, se caracterizan por condiciones hipóxicas o anóxicas y sulfídicas. Además, la presencia del sistema bioelectroquímico de oxidación del sulfuro requiere que no haya bioturbación o que ésta sea mínima. Si el límite K-T estuvo realmente asociado a un aporte masivo de materia orgánica a las cuencas sedimentarias, conducente al establecimiento de condiciones anóxicas y reductoras en el sedimento o incluso en la columna de agua, entonces los procesos de perturbación y recuperación de

las zonas diagenéticas estándar con una etapa bioelectroquímica transitoria podrían tener relevancia. No se afirma aquí que esto sea exactamente lo que sucedió en el límite K-T, pero se ha querido hacer esta pequeña digresión para poner de manifiesto que la respuesta de un sistema diagenético perturbado puede ser significativamente distinta de lo que predice el paradigma diagenético estándar. Lo que a juicio del autor demuestra todo esto es que la diagénesis temprana, y en concreto sus importantes efectos sobre los minerales del hierro, es ubicua y muy sensible a perturbaciones del sistema biológico terrestre.

Alteración tardía y meteorización

Sean o no aplicables los dos modelos anteriores al caso del límite K-T, está claro que otros mecanismos posibles para producir la precipitación de nuevos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, o para alterar a las fases precipitadas anteriormente, se dan en las etapas más tardías de alteración. Entre éstas cabe citar: la diagénesis intermedia y tardía, que ocurre cuando el sedimento es enterrado por debajo de un umbral de presión y temperatura (Hesse y Schacht, 2011, sitúan el límite entre diagénesis temprana e intermedia en los 75º C, por encima del cual se supone que cualquier actividad microbiológica significativa desaparece); la circulación de fluidos a través de la roca en las etapas posteriores de plegamiento, exhumación, incisión erosiva por cursos de agua, etc. experimentadas por los materiales antes de ser expuestos en superficie; y la propia meteorización una vez expuestos en superficie, por los efectos de la atmósfera oxidante, las aguas superficiales, los cambios térmicos y la acción de los organismos en superficie, que van desde los microorganismos hasta la alteración producida por la vegetación. En esencia, cualquier proceso oxidativo es susceptible de generar diversos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro a partir de fases ricas en hierro, ya sea pirita, arcillas ricas en hierro, etc.

En el caso de las secciones del límite K-T estudiadas aquí, tenemos dos ejemplos donde procesos de este tipo son capaces de explicar la presencia de al menos parte de los óxi-hidróxidos de hierro detectados. En la sección neozelandesa de Mid-Waipara River, donde se analizaron tanto los sedimentos más superficiales del corte geológico como las muestras procedentes de un testigo extraído excavando a más profundidad en el corte (muestras WRC y WRS, respectivamente), se ha mostrado que la goethita y los oxi-hidróxidos presentes en la capa ferruginosa que se observa en el corte superficial no se detectan en las muestras del testigo profundo, lo que sugiere que se trata de productos de la meteorización reciente formados probablemente por oxidación a partir de la pirita que sí se detecta en el testigo profundo (y también en superficie). En la sección de El Kef, la lámina de impacto, muy rica en goethita, hematites, otros oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos y pirita, se encuentra empaquetada entre dos capas de yeso claramente secundario. El crecimiento de los cristales de yeso es perpendicular al plano de estratificación y en el resto del corte se hayan nódulos de yeso asociados a pirita y goethita. Tanto estos nódulos como las venas de yeso (y los oxi-hidróxidos asociados), son explicables mediante procesos de alteración tardía, por ejemplo por la circulación de fluidos oxidantes ricos en calcio y su interacción con la pirita, a lo que se añadiría la meteorización superficial.

Comparación de modelos

Con los datos disponibles, es muy difícil *probar* de modo concluyente cuál de estos modelos o procesos (impacto, diagénesis, alteración tardía) ha sido responsable de la generación de la goethita, la hematites y los oxi-hidróxidos de hierro del límite K-T, o qué importancia relativa ha tenido cada uno de ellos, ya que no son excluyentes entre sí. Lo que sí queda claro es que estas fases no son las portadoras del iridio meteorítico del límite K-T, en contra de la propuesta de Wdowiak et al. (2001). Además, en opinión del autor,

hay pruebas suficientes para excluir la variante de *modelo de impacto puro*: la alteración postdeposicional ha jugado un papel importante y es responsable de la generación de al menos parte de las fases en cuestión. La Tabla 6.3.1 resume las evidencias que, a juicio del autor, están a favor y en contra de los tres modelos discutidos.

Un modelo diagenético o de alteración postdeposicional puro parece capaz de explicar por sí solo la presencia tanto de las fases de alta coercitividad del límite K-T como de las otras fases minerales que con frecuencia las acompañan (pirita, yeso, jarosita). No obstante, éste modelo diagenético permite la posibilidad de que parte de las fases de alta coercitividad y oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocrystalinos tengan un origen meteorítico, al menos en las secciones donde se encuentran acopladas al pico de iridio. Aunque no se puede descartar una contribución de impacto, cualquier modelo mínimamente realista ha de incluir la diagénesis.

Tabla 6.3.1. Evidencias a favor y en contra de los tres modelos propuestos para explicar la génesis de la goethita, la hematites y los oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocrystalinos del límite K-T. En la última columna se referencian los trabajos previos que apoyan los distintos modelos.

MODELO	A FAVOR	EN CONTRA	REFERENCIAS
IMPACTO PURO	<ul style="list-style-type: none"> Presencia global 	<ul style="list-style-type: none"> Picos de iridio desacoplados en diferentes secciones Evidencias texturales y geoquímicas de origen secundario 	Bauluz et al. (2000), Wdowiak et al. (2001), Vajda et al. (2015)
IMPACTO + DIAGÉNESIS	<ul style="list-style-type: none"> Presencia global Sí explica pirita 	<ul style="list-style-type: none"> Picos de iridio desacoplados en diferentes secciones Evidencias texturales y geoquímicas de origen secundario ¿Ausencia de pirita en las secciones de Norteamérica? 	Verma et al. (2001, 2002), Bhandari et al. (2002), Ferrow et al. (2011)
DIAGÉNESIS PURA	<ul style="list-style-type: none"> Permite picos de iridio desacoplados Evidencias texturales y geoquímicas de origen secundario Sí explica pirita Sí tiene en cuenta la mortandad masiva (aumentos TOC y variaciones bruscas en las condiciones redox en el límite K-T) 	<ul style="list-style-type: none"> ¿Ausencia de pirita en las secciones de Norteamérica? ¿Presencia global? 	Brooks et al. (1985), Lowrie et al. (1990), Martínez-Ruiz et al. (1997), Kaiho et al. (1999, 2009), Tribouillard et al. (2000), Adatte et al. (2002), Maruoka et al. (2002), Arinobu et al. (2005), Sosa-Montes De Oca et al. (2013), Mizukami et al. (2013, 2014)

Existe una ambigüedad adicional en las secciones donde las fases de alta coercitividad y el pico de iridio sí se encuentran acoplados estratigráficamente: el modelo de impacto+diagénesis, en la variante propuesta por Ferrow et al. (2011a, b) según la cual las nanopartículas condensadas a partir de la pluma de impacto estarían formadas por marcasita/pirita, postula la aparición de las mismas fases que el modelo diagenético puro. Ambos implican la formación de pirita, que luego puede oxidarse para dar las fases en cuestión (aunque el modelo diagenético también permite la precipitación directa de los oxi-hidróxidos de hierro sin necesidad de pasar por una fase precursora de pirita), por lo que ambos modelos son difícilmente distinguibles entre sí en cuanto a los productos finales. No obstante, el modelo de impacto+diagénesis tiene los problemas que han sido mencionados más arriba, además de que no aporta explicaciones al conjunto de observaciones que sí explica el modelo de diagénesis.

6.4 ORIGEN DEL HIERRO

Aunque las fases minerales de óxidos de hierro se hayan formado total o parcialmente por procesos posteriores a la deposición de los materiales generados por el impacto de Chicxulub, aún cabe preguntarse sobre el origen último de los *átomos* de hierro que forman parte de su estructura cristalina. En principio podría ser que el hierro tuviera un origen meteorítico y que se hubiese depositado junto con, o formando parte de, el resto de las fases producidas durante el impacto de Chicxulub (iridio, espinelas meteoríticas, microkrystitas, microesférulas vítreas, etc.). De ser así, parte de este hierro estaría contenido en la propia estructura de las distintas fases, como las espinelas, los minerales primarios que formasen las microkrystitas o los vidrios de impacto, y puede que parte de él se hubiese depositado en forma de las nanopartículas de oxi-hidróxidos de hierro, hierro-níquel o marcasita/pirita, postuladas por varios autores como productos de condensación directos de la pluma de vapor de impacto (Wdowiak et al., 2001; Verma et al., 2001, 2002; Bhandari et al., 2002; Ferrow et al., 2011a, b; Vajda et al., 2015).

Tras su deposición, los diferentes procesos de alteración esbozados más arriba (diagénesis temprana, alteración tardía o meteorización), habrían transformado estas fases meteoríticas o de impacto originales. Así, la matriz mineral original de las microkrystitas habría sido reemplazada por oxi-hidróxidos de hierro en algunos casos (principalmente goethita), probablemente tras una primera fase de reemplazamiento con pirita, o por feldespatos potásicos en otros, aunque algunos minerales originales sobrevivirían a esta alteración (las espinelas meteoríticas). Los vidrios de impacto se habrían transformado en arcillas, principalmente del grupo de las esmectitas, que contienen abundante hierro en su estructura. Y las nanopartículas de hierro, hierro-níquel o marcasita/pirita, de existir, también se habrían transformado. Ya sea a partir de esta nanofase de hierro meteorítica si existiese, ya sea a partir del resto de materiales meteoríticos depositados en la lámina de impacto, cabría esperar que en este escenario de removilización diagenética o postdeposicional existiese una abundante fuente de hierro meteorítico disponible para ser disuelto, transportado y reprecipitado en forma de pirita o de oxi-hidróxidos de hierro varios, dependiendo de las condiciones redox concretas. A continuación se intentará estimar qué cantidad de hierro meteorítico se produjo durante el impacto de Chicxulub y si esa cantidad podría resultar suficiente para explicar tanto las anomalías de abundancia de hierro detectadas en el límite K-T como las cantidades observadas de goethita, hematites y otros oxi-hidróxidos de hierro.

El tamaño del cuerpo meteorítico responsable del impacto del límite K-T ha sido estimado de varias maneras por diferentes autores. Alvarez et al. (1980), en base a los primeros valores medidos de la anomalía de iridio, estimaron un diámetro de 10 ± 4 km. Ivanov (2005), mediante simulaciones numéricas del impacto constreñidas por las características conocidas del cráter de Chicxulub, propuso un tamaño de 14-19 km. Posteriormente, Paquay et al. (2008), basándose en los cambios isotópicos del osmio en las aguas oceánicas deducidos a partir de la geoquímica de los sedimentos marinos, propuso un diámetro mucho menor, entre 4 y 6 km. No obstante, Morgan (2008) señaló que estos tamaños son claramente insuficientes para explicar el tamaño del cráter de Chicxulub. Artemieva y Morgan (2009) realizaron un conjunto de simulaciones numéricas del impacto de Chicxulub y las constriñeron con las características conocidas del cráter y con las características de la lámina de impacto. Los modelos que mejor cuadraban con los datos estimaban un tamaño de entre 10 y 14 km y una velocidad de entre 18 y 36 km/s, aunque ninguno era capaz de reproducir todas las observaciones empíricas sobre los espesores y composiciones de la lámina de impacto. En particular, todavía no se conocen los mecanismos exactos de distribución y emplazamiento de los eyecta distales. Hay que señalar que todos estos métodos tienen grandes incertidumbres y se basan en asunciones o simplificaciones. Por ejemplo, los métodos basados en la anomalía de iridio necesitan calcular o asignar un

valor medio del flujo de iridio para toda la superficie terrestre y un valor determinado para la fracción de meteorito que alcanza la estratosfera y se distribuye globalmente. Los métodos de simulación numérica, por otro lado, incluyen diversos factores que pueden variar simultáneamente, como la masa, el diámetro, la velocidad y el ángulo de impacto, y para ser constreñidos precisan de información sobre las características precisas del cráter de impacto. Como se mencionó en la Introducción, estas características aún no son conocidas detalladamente, debido a que el cráter se encuentra sepultado bajo una capa de sedimentos de 1 km de espesor, lo que constituye otra fuente de incertidumbre.

Por todo ello, para los cálculos que siguen se ha decidido usar un diámetro para el cuerpo meteorítico de 10 km, cifra que todavía sigue siendo la más usada en la literatura, y para introducir cierto grado de incertidumbre se considera un error de ± 2 km. Por tanto, se realizarán los cálculos para tamaños de 8, 10 y 12 km, teniendo en cuenta que lo que se está realizando es una mera estimación.

Se asumirá que el proyectil fue un meteorito condrítico, ya sea ordinario o carbonáceo, tal y como apuntan todas las evidencias geoquímicas (Kyte, 1998; Shukolyukov y Lugmair, 1998; Trinquier et al., 2006; Quitté et al., 2007; Goderis et al., 2013). El contenido total de hierro de los condritos es considerablemente superior al de la mayoría de rocas de la corteza terrestre (especialmente sedimentos marinos), dado que dichos cuerpos no han experimentado diferenciación ni formación de un núcleo rico en hierro (Kendall et al., 2012). En los condritos ordinarios el contenido total de hierro oscila entre el 19% (% en peso; condritos ordinarios del grupo LL) y máximos del 30% (grupo H). Además, la densidad de los meteoritos condríticos oscila entre 3400 y 3800 kg/m³ (Norton, 2002). Para nuestros cálculos se adoptarán valores de 3400 kg/m³ para los condritos ordinarios LL y 3800 kg/m³ para los H. La proporción total de Fe en los condritos carbonáceos varía aproximadamente en el mismo rango (Berczi y Lukacs, 2003), aunque existen dos grupos poco numerosos en los que se alcanzan valores del 40% (grupo CH) o incluso del 70% (grupo CB) (Norton, 2002; Campbell et al., 2005; Macke, 2010). De estos dos grupos, los CB parecen haberse formado a partir de un impacto entre dos cuerpos asteroidales y por tanto no serían representantes típicos de condritos carbonáceos con tamaños asteroidales (Scott, 2007), por lo que no serán tenidos en cuenta en los cálculos que siguen. Como casos extremos, se realizarán cálculos para el caso de un condrito CI clásico (meteorito de Orgueil, Francia; Norton, 2002), con un contenido total de Fe del 18.8% (Fredriksson y Kerridge, 1988) y una densidad de 1570 kg/m³ (Macke, 2010), y para un condrito CH con un contenido total de Fe del 40% (Norton, 2002; Campbell et al., 2005; Macke, 2010) y una densidad de 3800 kg/m³ (Macke, 2010). Puesto que los análisis isotópicos apuntan a que el proyectil del límite K-T fue un condrito carbonáceo tipo CM (Kyte, 1998; Shukolyukov y Lugmair, 1998; Trinquier et al., 2006; Quitté et al., 2007), se han realizado los cálculos también para un meteorito de este grupo, tomando como referencia al meteorito de Murchison (Australia 1969, uno de los más estudiados del grupo; Norton, 2002), con un contenido total de Fe del 22.13% (Jarosewitch, 1971) y una densidad de 2250 kg/m³ (Consolmagno et al., 2008). Con estos datos se puede estimar la cantidad total de hierro meteorítico inyectado en el sistema terrestre por el impacto de Chicxulub para cada uno de los cinco tipos de condrito mencionados (Tabla 6.4.1).

Una vez calculada la cantidad total de Fe meteorítico aportado, se ha estimado el flujo teórico de Fe meteorítico (en g/cm²) que alcanzaría la superficie terrestre, suponiendo que toda la masa del meteorito se vaporizase/pulverizase y fuese distribuida uniformemente por toda la superficie del planeta ($R_{\text{Tierra}} = 6370$ km \rightarrow superficie $\sim 510 \cdot 10^6$ km²). También se ha calculado qué porcentaje máximo de la masa de la lámina de impacto podría estar constituido por este hierro meteorítico, suponiendo una lámina de impacto de 2 mm de espesor uniforme alrededor de toda la Tierra y una densidad media del material sedimentario que compone la lámina de 2500 kg/m³ (los resultados aparecen en la última columna de la Tabla 6.4.1). Los resultados serán un límite superior al posible aporte de hierro meteorítico, ya que la premisa de vaporización

completa y distribución uniforme no tiene en cuenta la posibilidad de que parte del proyectil no alcance alturas estratosféricas y se emplace muy cerca del cráter (por ejemplo formado parte de los fundidos y brechas de impacto que suelen rellenar parcialmente los cráteres), ni de que parte de él alcance velocidades superiores a 11 km/s tras el impacto y por tanto escape a la gravedad terrestre.

Tabla 6.4.1. Estimación de la cantidad de hierro meteorítico inyectado en el sistema terrestre por el impacto de Chicxulub. Entre paréntesis aparecen los valores inferior y superior de cada parámetro, calculados para diámetros de 8 y 12 km, respectivamente.

Diámetro (km) ^a	Tipo condrito	Densidad (kg/m ³)	Masa total (10 ¹⁴ kg)	Fe total (% peso) ^b	Fe total (10 ¹⁴ kg)	Flujo de Fe total (mg/cm ²)	Fe lámina de impacto (% peso)
10 (± 2)	H	3800 ^b	19.9 (10.2-34.4)	30 ^b	5.97 (3.06-10.31)	117 (60-202)	23 (12-40)
	LL	3400 ^b	17.8 (9.1-30.8)	19 ^b	3.38 (1.73-5.84)	66 (34-115)	13 (7-23)
	CH	3800 ^{b,c}	19.9 (10.2-34.4)	40 ^b	7.96 (4.01-13.75)	156 (80-270)	31 (16-54)
	CM ¹	2250 ^d	14.1 (6.0-20.4)	22.13 ^e	2.61 (1.33-4.51)	51 (26-88)	10 (5-18)
	CI ²	1570 ^c	8.2 (4.2-14.2)	18.8 ^f	1.55 (0.79-2.67)	30 (15-52)	6 (3-10)

(1) Meteorito Murchison; (2) Meteorito Orgueil; (a) Alvarez et al. (1980); (b) Norton (2002); (c) Macke (2010); (d) Consolmagno et al. (2008); (e) Jarosewicz (1971); (f) Fredriksson y Kerridge (1988)

Se observa que los valores estimados de porcentaje de Fe meteorítico en la lámina de impacto son muy altos, variando entre el 6 y el 31% (entre el 3 y el 54% si incluimos un error de ± 2 km en el diámetro del proyectil). El valor para el caso de un meteorito del grupo CM es del 10%, con un valor de flujo de Fe total de 51 mg/cm². En la Tabla 6.4.2 se recogen los porcentajes de Fe total detectados empíricamente en el límite K-T de diferentes secciones mediante análisis geoquímicos. Estos valores se han transformado en flujos equivalentes teniendo en cuenta el espesor estratigráfico abarcado por las muestras en las que se han medido los picos (flujos integrados). Podemos comparar estos flujos equivalentes con los flujos de Fe total calculados para los distintos tipos de meteoritos para hacernos una idea de si es plausible o no que los picos de Fe detectados en el límite K-T de estas secciones se deban a la presencia de hierro de origen meteorítico, o si por el contrario se requieren fuentes adicionales (terrestres) de hierro. Los datos de la Tabla 6.4.2 se han representado, junto con los flujos esperados para un meteorito de tipo CM, en la Figura 6.4.1.

Hay dos secciones (Mead Stream y Blake Nose) cuyos picos de hierro exceden con mucho los valores explicables por un aporte meteorítico, tanto si se considera un meteorito CM como el resto de tipos. Las cantidades de hierro detectadas en estas secciones, especialmente en Blake Nose, sólo serían explicables con meteoritos tipo CH o con diámetros superiores a 12 km. El resto de secciones presentan cantidades de hierro explicables con un meteorito CM de 12 km, aunque hay que recordar que los flujos meteoríticos calculados presuponen que todo el cuerpo meteorítico se distribuye uniformemente por todo el planeta, y por tanto son un caso extremo que difícilmente se dará en la realidad. Por ejemplo, Alvarez et al. (1980), en sus cálculos sobre el tamaño del meteorito del límite K-T, consideraron que sólo un 22% de la masa del proyectil era capaz de alcanzar alturas estratosféricas y ser distribuida globalmente. Vickery y Melosh (1990) propusieron un valor del 50%, mientras que las simulaciones de Artemieva y Morgan (2009) sugieren que el valor real se

aproxima más al 14% (el resto del proyectil quedaría muy cerca del cráter o sería eyectado fuera de la Tierra). Está claro que si incluimos este factor, los flujos de hierro esperados disminuyen mucho: en la Figura 6.4.1 se han incluido también los flujos calculados para un meteorito CM de 8, 10 y 12 km de diámetro pero asumiendo que sólo el 20% se distribuye globalmente. Con esta nueva premisa, la mayoría de las secciones (salvo Sopelana, Aïn Settara, Flaxbourne River y Moody Creek Mine) presentarían un exceso de hierro no explicable por el aporte meteorítico.

Tabla 6.4.2. Picos de abundancia de Fe detectados en el límite K-T de varias secciones y flujos equivalentes de Fe.

Sección	Fe (% peso)	Flujo equivalente (mg/cm ²)	Referencia
Agost	7.8	39	Martínez-Ruiz (1994)
Caravaca	9.1	46	Martínez-Ruiz (1994)
Zumaya	12.8	64	Martínez-Ruiz (1994)
Sopelana	4.2	21	Martínez-Ruiz (1994)
Stevens Klint	14.8	74	Hansen et al. (1988)
Aïn Settara (cerca de El Kef)*	4.8	24	Tribovillard et al. (2000)
Woodside Creek	8.1	81	Hollis et al. (2003b)
Flaxbourne River	1.6	8	Hollis et al. (2003b)
Branch Stream	1.0	51	Hollis et al. (2003b)
Mead Stream	2.4	120	Hollis et al. (2003b)
Moody Creek Mine	0.1	1	Vajda y McLoughlin (2004)
Blake Nose	4.7	233	Martínez-Ruiz et al. (2001b)
El Mimbrial	5.3	67	Este trabajo

(*) No hay datos precisos de El Kef, por lo que se ha tomado una sección parecida cercana.

Flujo de Fe (mg/cm²)

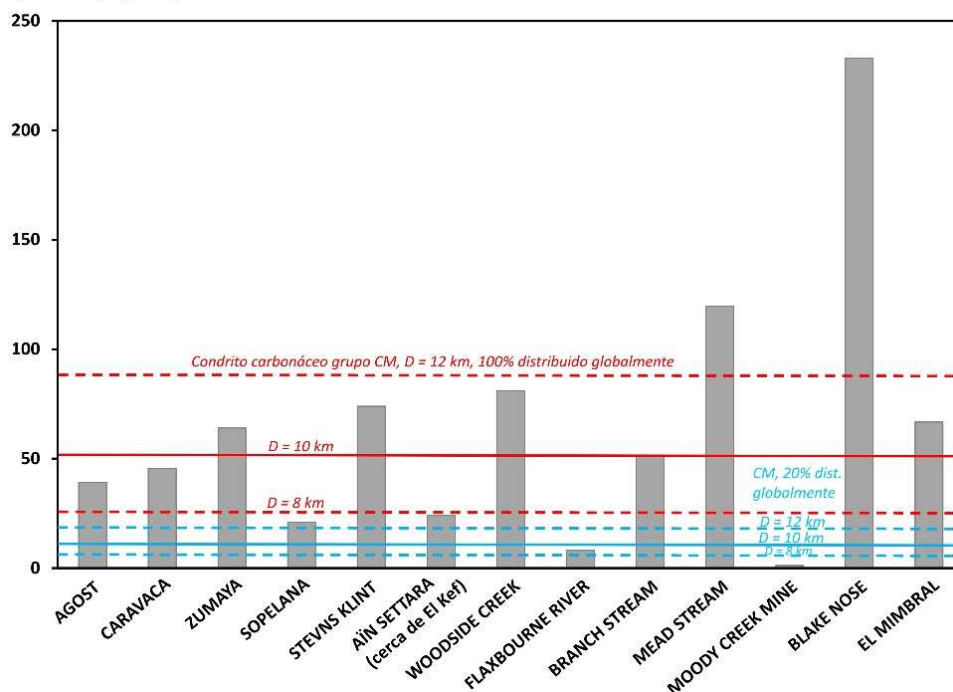


Figura 6.4.1. Comparativa entre los flujos integrados equivalentes de Fe calculados a partir de los picos de abundancia de hierro detectados en el límite K-T de diferentes secciones, según los datos geoquímicos (ver referencias de la Tabla 6.4.2), y los valores máximos esperables para condritos carbonáceos grupo CM de 8, 10 y 12 km de diámetro, suponiendo que se distribuye globalmente el 100% (líneas rojas) o el 20% (líneas azules) de la masa total del proyectil.

Además de estas estimaciones teóricas y altamente inciertas, disponemos de otra forma de calcular los flujos de hierro meteorítico esperables en cada sección. En las secciones para las que se dispone de datos

de abundancia de iridio detallados y de suficiente resolución y amplitud estratigráficas es posible calcular el flujo total integrado de iridio. Como las anomalías de iridio son bastante anchas (mucho más que las de hierro), no basta con examinar los valores máximos, sino que hay que integrar toda la columna de sedimentos con exceso de iridio. Una vez hecho esto para cada sección, se estima el flujo total de hierro meteorítico asumiendo que el proyectil es un condrito carbonáceo CM. Después se pueden comparar directamente los flujos de hierro meteorítico predichos a partir del iridio con los flujos equivalentes calculados a partir de las anomalías de hierro medidas, o también se pueden calcular los porcentajes de hierro que serían explicables por el aporte meteorítico en función del espesor de las muestras analizadas que en cada sección presentan el pico de hierro. Esto es lo que se ha hecho para todas las secciones de las que se dispone de datos suficientes como para estimar el flujo total de iridio; los resultados se muestran en la Tabla 6.4.3. La Figura 6.4.2 representa el porcentaje de hierro real medido (Fe_{real}) frente al porcentaje de hierro predicho a partir de las abundancias de iridio (Fe_{iridio}). Las secciones por debajo de la bisectriz son aquellas cuya cantidad de hierro medida es potencialmente explicable por un aporte exclusivamente meteorítico. Las que están por encima, por el contrario, son secciones en las que el aporte meteorítico no es suficiente para explicar las abundancias de hierro detectadas, es decir presentan o bien un exceso de hierro de origen terrestre, o bien un defecto de iridio que debería ser explicado.

Esta segunda vía para examinar la plausibilidad de que los enriquecimientos en hierro del límite K-T se deban al aporte meteorítico no necesita de ninguna hipótesis acerca ni del tamaño del proyectil, ni del porcentaje de su masa que se distribuye globalmente, aunque sí requiere conocer el tipo de proyectil y las concentraciones relativas de iridio y hierro en él. Según esta segunda aproximación al problema (no aplicable a todas las secciones por ausencia de datos suficientes de iridio) sólo hay cuatro secciones en las que la cantidad de hierro excede considerablemente al aporte meteorítico esperado: Zumaya, Woodside Creek, El Mimbral y Blake Nose. En el resto todo el hierro podría tener un origen meteorítico, aunque en el caso de El Kef persisten dudas, ya que al no disponerse de datos precisos de abundancia de hierro (aunque sí de iridio) se han usado los datos de una sección cercana y muy parecida (pero no idéntica, Aïn Settara). Dado que El Kef se sitúa cerca de la bisectriz, un pequeño aumento en la cantidad de hierro respecto a Aïn Settara podría significar que se resituase en la región con exceso de hierro.

Tabla 6.4.3. Picos de abundancia de iridio (Ir_{max}), flujos integrado de iridio, porcentajes de hierro calculados a partir del iridio (Fe_{iridio}) y porcentajes de hierro medidos (Fe_{real}); calculado a partir de los datos geoquímicos de las referencias de la Tabla 6.4.2) para varias secciones del límite K-T.

Sección	Ir_{max} (ng/g)	Flujo Ir (ng/cm ²)	Flujo Fe_{iridio} (mg/cm ²)*	Fe_{iridio} (%)*	Fe_{real} (%)	Referencias
Agost	24.4	311	114	22.7	7.8	Martínez-Ruiz (1994)
Caravaca	35.2	265	97	19.4	9.1	Martínez-Ruiz (1994)
Zumaya	8.7	98	36	7.2	12.8	Martínez-Ruiz (1994)
Sopelana	2.6	112	41	8.2	4.2	Martínez-Ruiz (1994)
Stevens Klint	87	336	123	24.6	14.8	Kastner et al. (1984)
El Kef	18	80	29	5.9	4.8	Rocchia y Robin (1998)
Woodside Creek	153	120	44	4.4	8.1	Brooks et al. (1984)
Flaxbourne River	15.5	32	12	2.4	1.6	Strong et al. (1987)
Blake Nose	1.32	25	9	0.2	4.7	Martínez-Ruiz et al. (2001b)
El Mimbral	0.88	44	16	1.3	5.3	Este trabajo
Moody Creek Mine	4.136	15	6	0.6	0.1	Vajda y McLoughlin (2004)

(*) Calculados a partir del flujo de iridio suponiendo un meteorito tipo CM ($Ir=605$ ng/g, Tagle y Berlin, 2008; $Fe=22.13\%$, Jarosewitch, 1971) y teniendo en cuenta los espesores de las capas donde se midieron los picos de hierro (Fe_{real}), asumiendo una densidad media de 2.5 g/cm³ para los sedimentos de todas las secciones.

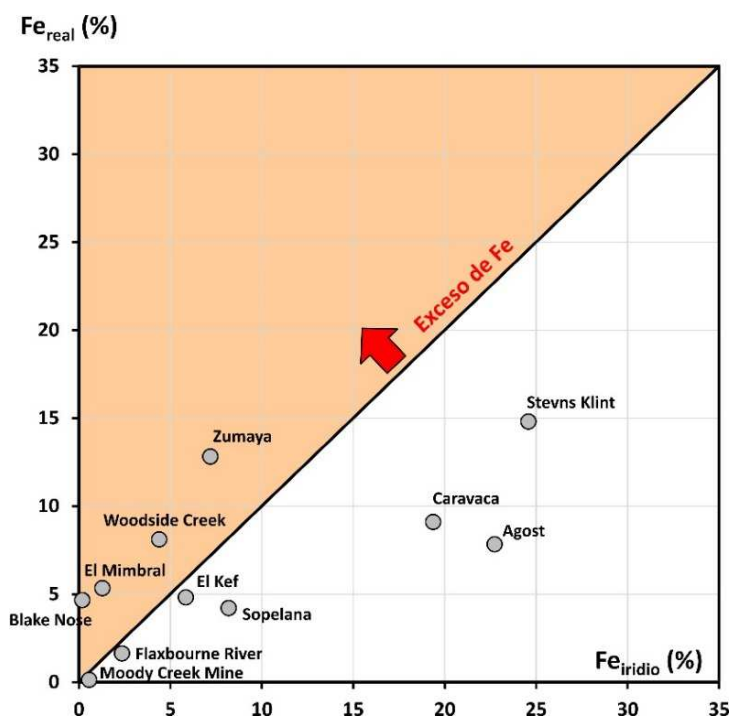


Figura 6.4.2. Comparativa entre los porcentajes de hierro medidos (Fe_{real}) y los porcentajes de hierro meteorítico predichos por la abundancia de iridio (Fe_{iridio}) para las capas ricas en Fe de diferentes secciones del límite K-T.

Por último se realizará una estimación de la cantidad de hierro contenido en las fases ferromagnéticas detectadas mediante magnetismo de rocas, para comprobar qué porcentaje del hierro total supone y si es potencialmente explicable por el aporte de hierro meteorítico esperado para cada sección. Esto se hará para las secciones que presentan una anomalía magnética muy clara asociada con la lámina de impacto o muy próxima (estratigráficamente) a las capas más enriquecidas en iridio. Para Blake Nose y La Lajilla, cuya IRM está dominada por una fase de muy alta coercitividad, asumiremos que toda ella es goethita con una imanación de saturación $M_s = 0.469 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (Dunlop y Özdemir, 1997). Sabemos que en El Kef 1 y El Mimbral coexisten goethita y hematites con importancias relativas similares, así que asumiremos que cada uno de estos minerales es responsable del 50% de la imanación de saturación total y tomaremos un valor de $M_s = 0.474 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ para la hematites (Dunlop y Özdemir, 1997).

Para las láminas de impacto de Agost, Caravaca y Zumaya, dominadas por la fase de baja coercitividad que hemos identificado con las espinelas meteoríticas ricas en Mg y Ni, desconocemos el valor exacto de M_s para las composiciones de las espinelas del límite K-T, puesto que no existen datos suficientes en la literatura para el sistema de soluciones sólidas de las espinelas. Habrá que utilizar una M_s estimativa. La sustitución del Fe en la estructura de la magnetita por cationes no ferromagnéticos (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+}) conduce a un debilitamiento de las interacciones de supercanje entre cationes de Fe próximos y por tanto a un descenso de su temperatura de Curie y del valor de M_s (Nagata, 1961; Dunlop y Özdemir, 1997). Una posibilidad sería utilizar como guía la muestra de magnesioferrita de origen terrestre cedida por el IGME cuyas propiedades magnéticas se describen en el apartado A.2.10 del Apéndice A.2. Esta muestra está caracterizada por $M_s = 49.2 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, aproximadamente la mitad que la magnetita pura ($92.4 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, Dunlop y Özdemir, 1997) y más del doble del valor de la magnesioferrita pura ($\sim 20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$; Nagata (1961)). Esta discrepancia se debe, con toda probabilidad, a que la muestra del IGME incluye en su composición una cantidad importante de magnetita (ver su ciclo termomagnético). Otra posibilidad sería utilizar el extracto magnético de la lámina de impacto de Caravaca, que ha concentrado las espinelas meteoríticas presentes en la sección y que se caracteriza por $M_s = 0.89 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Este valor es muy inferior al de la magnesioferrita pura según Nagata (1961), lo que se debe, con toda probabilidad, a que el extracto magnético de Caravaca incluye una fracción desconocida de

material no ferromagnético arrastrado durante la extracción. Por tanto, utilizar estas dos posibilidades supondría, muy probablemente, sobreestimar y subestimar, respectivamente, el valor real de M_s de las espinelas meteoríticas.

Una tercera posibilidad sería “simular” el efecto de introducir diversos cationes sin momento magnético intrínseco (Mg^{2+} , Al^{3+} , etc.) en la estructura de la magnetita con la introducción de Ti^{4+} , con lo que podríamos adoptar como guía una titanomagnetita, por ejemplo una TM60 ($Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_4$; $M_s=25 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$; Dunlop y Özdemir, 1997), por corresponder a un mineral bien estudiado con un grado elevado de sustitución del hierro. Además, la imanación de saturación de una TM60 coincide aproximadamente con la de la magnesioferrita pura según Nagata (1961; $M_s \sim 20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) y Hunt et al. (1995; $M_s = 21 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$), así como con la de la maghemita rica en Mg aislada y descrita por Fabris et al. (1995; $M_s=18\text{-}31 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$;). Veamos otro argumento que sugiere que una TM60, una magnesioferrita pura o una maghemita rica en Mg serían buenas aproximaciones al valor real de M_s de las espinelas meteoríticas. Si se toma la composición media de las espinelas meteoríticas de Caravaca (Robin et al., 1994; Robin y Rocchia, 1998; Tabla 6.2.1), se calcula que el hierro representa un 50.0% de su peso total, mientras que el Ni^{2+} y el Cr^{3+} , con momentos magnéticos intrínsecos de $2 \mu_B$ y $3 \mu_B$ respectivamente (frente a $4 \mu_B$ del Fe^{2+} y $5 \mu_B$ del Fe^{3+}), representan el 4.1 y el 6.1%, respectivamente. Entre los cuatro suman un total del 60.2%). El resto de las posiciones catiónicas de la red cristalina están ocupadas por cationes Mg^{2+} , Al^{3+} y Ti^{4+} , todos con momento magnético nulo y que no contribuyen positivamente al ferromagnetismo. Para que una titanomagnetita de fórmula genérica $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ contenga un 60.2% de Fe en peso, el parámetro de sustitución x ha de tener un valor de ~ 0.6 , es decir precisamente una TM60, con lo que la M_s esperada sería similar a la de una TM60. Obviamente, esta es una estimación burda del valor de M_s de las espinelas reales, pues éste dependerá no sólo de la composición media, sino de la estructura cristalina exacta y de las contribuciones exactas del Ni^{2+} y el Cr^{3+} , que se han tratado como equivalentes al hierro, pero que dependerán de su distribución exacta en las posiciones tetraédricas y octaédricas de la red cristalina. Si en vez de sumar directamente los porcentajes de Ni^{2+} y Cr^{3+} al de hierro les damos un peso en función de la proporción que guarda su imanación con la de los cationes equivalentes de hierro ($M_{Ni^{2+}} = 2 \mu_B = \frac{1}{2} M_{Fe^{2+}}$; $M_{Cr^{3+}} = 3 \mu_B = \frac{3}{5} M_{Fe^{3+}}$), obtenemos un porcentaje total de hierro equivalente del 55.7%. Para que una titanomagnetita tenga este porcentaje de peso en hierro, el parámetro de sustitución ha de ser $x \sim 0.7$, es decir se trataría de una TM70, que según Nagata (1961) y Dunlop y Özdemir (1997) tiene una $M_s \sim 19 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Estos argumentos justifican realizar los cálculos que siguen con $M_s \sim 20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (magnesioferrita pura) para estimar la cantidad de hierro contenida en las espinelas meteoríticas.

Comparando las imanaciones de saturación de las muestras con las de los minerales responsables se calcula inmediatamente el porcentaje (en peso) de esos minerales en la muestra total. Después se multiplica por la fracción que representa el hierro en el peso molecular total del mineral para obtener el porcentaje de hierro portado por ese mineral. Por último se convierte ese porcentaje en un flujo equivalente, teniendo en cuenta el espesor de las capas representado por las muestras y tomando una densidad media de 2.5 g/cm^3 para los sedimentos. Para el caso de la goethita y la hematites, el cálculo de la fracción que representa el hierro en el peso molecular total es inmediato, dada la fórmula química del mineral en cuestión. Para las espinelas meteoríticas el cálculo no es inmediato, pues se trata de miembros intermedios del sistema de solución sólida de las espinelas. En este caso, se han tomado los datos de composición media de las espinelas de Caravaca (Robin et al., 1994; Robin y Rocchia, 1998), que indican un porcentaje de hierro en el peso molecular total de una espinela media del 50%.

Hay que hacer otra salvedad para las fases de alta coercitividad (goethita y hematites). Dado que sus coercitividades son muy elevadas, nuestros experimentos no son capaces de saturar su imanación, ya que los campos máximos aplicados son de 500 mT (con el *Coercivity Spectrometer*) o a lo sumo 2.2 T (con el imanador de pulsos), ambos insuficientes para alcanzar la saturación de estos minerales (especialmente de la goethita). Por esto, en realidad no hemos obtenido el auténtico valor de M_s de las muestras, sino un valor inferior al real. Hay que hacer alguna suposición acerca del porcentaje de la M_s real que representa nuestro valor de M_s medido. Comparando las curvas de IRM obtenidas con el *Coercivity Spectrometer* con las medidas haciendo uso del imanador de pulsos para las muestras de El Kef y El Mimbral, observamos que por encima de 500 mT la IRM sigue aumentando casi linealmente, alcanzándose valores de $IRM_{2.2T}$ aproximadamente 5 veces superiores a la IRM_{500mT} . El semi-ciclo de histéresis medido a baja temperatura para la muestra de El Mimbral sugiere que no se alcanza la saturación hasta por encima de los ~ 4 T, con lo que la M_s real sería todavía más de 5 veces superior a la M_s medida a 500 mT (que es la que utilizaremos). No obstante, usaremos este factor $M_{s \text{ real}}/M_{s \text{ medida}} = 5$ para los cálculos, teniendo en mente que se trata de un límite inferior. Los resultados de estos cálculos se recogen en la Tabla 6.4.4, donde en la última columna se incluyen de nuevo los valores del flujo de Fe meteorítico esperado deducidos de los flujos de iridio integrados de cada sección.

Tabla 6.4.4. Estimación a partir de los valores medidos de M_s de la cantidad de Fe contenido en las fases ferromagnéticas de alta coercitividad (goethita y hematites) y de baja coercitividad (espinelas meteoríticas) y flujos totales de Fe equivalentes.

Sección	M_s ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	Goethita+Hematites (%)	$\text{Fe}_{\text{gt+ht}}$ (%)	Flujo $\text{Fe}_{\text{gt+ht}}$ (mg/cm^2)	Flujo $\text{Fe}_{\text{iridio}}$ (mg/cm^2)
Blake Nose	0.0163	17.4	10.9	55	9
El Mimbral	0.0063	6.7	4.5	57	16
La Lajilla	0.0033	3.6	2.2	6	51/10 ^a
El Kef 1	0.0046	4.9	3.3	16	29
		Espinelas (%) ^b	$\text{Fe}_{\text{espinelas}}$ (%) ^b	Flujo $\text{Fe}_{\text{espinelas}}$ (mg/cm^2) ^b	Flujo $\text{Fe}_{\text{iridio}}$ (mg/cm^2)
Agost	0.0529	0.25	0.13	0.63	114
Caravaca	0.0597	0.28	0.14	0.71	97
Zumaya	0.0500	0.24	0.12	0.60	36

(a) Como para La Lajilla no hay datos de iridio suficientes, se tabulan los valores de flujo de Fe total esperables para un condrito CM con $D=10$ km, suponiendo que se distribuye el 100%/20% de su masa globalmente (respectivamente). (b) Calculados con $M_s=20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (magnesioferrita pura según Nagata, 1961).

Para las secciones dominadas por las espinelas el flujo de hierro meteorítico es muy superior al necesario para explicar la presencia de dichas espinelas, que de hecho son interpretadas como fases meteoríticas. Dentro de las secciones dominadas por las fases de alta coercitividad, las abundancias de goethita en La Lajilla y de goethita+hematites en El Kef 1 parecen también potencialmente explicables por el aporte de hierro meteorítico. En El Mimbral y en Blake Nose, por el contrario, el aporte meteorítico parece totalmente insuficiente para explicar la abundancia de goethita observada, y más teniendo en cuenta que las abundancias se han calculado usando una estimación conservadora del factor $M_{s \text{ real}}/M_{s \text{ medida}}$. Para explicar las abundancias de goethita y hematites en las capas rojizas de El Mimbral y Blake Nose hay que recurrir a un aporte extra de hierro no meteorítico que habría sido removilizado y precipitado en esas capas, quizá junto con la fracción de hierro meteorítico.

De los cálculos y la discusión anteriores hay que concluir que, salvo en algunas secciones (Blake Nose, El Mimbral, Woodside Creek, Mead Stream y Zumaya), parece plausible *a priori* que los picos de hierro asociados o muy cercanos a los sedimentos enriquecidos en la fracción meteorítica del límite K-T, así como el hierro contenido en las fases ferromagnéticas detectadas en ellos, tengan un origen meteorítico. Hay que remarcar que esto es simplemente un argumento de plausibilidad, no demuestra que el hierro sea *de facto* meteorítico, pero sí puede hacerlo sospechar. El meteorito del límite K-T por fuerza debió inyectar grandes

cantidades de hierro en los sedimentos terrestres, y ese hierro ha de encontrarse en algún sitio, no parece razonable que todo él haya sido removido en todas las secciones.

No obstante, el hecho de que todo o parte del hierro sea en origen meteorítico no impide que tras su deposición haya podido sufrir diversos procesos de alteración, removilización y reprecipitación en forma de fases minerales diagenéticas o secundarias. Estos procesos han debido producirse necesariamente en las secciones mencionadas cuyas abundancias de hierro exceden al aporte meteorítico esperado (Blake Nose, El Mimbrel, Woodside Creek, Mead Stream y Zumaya). Este es un argumento más que apunta a los escenarios de diagénesis temprana, alteración tardía y meteorización mencionados más arriba, y que debilita la posibilidad de que la goethita, la hematites, los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos o incluso la pirita detectados en asociación con el límite K-T sean fases meteoríticas o de impacto originales. Es posible que parte de dichos minerales sean de impacto, pero está claro que es necesario un aporte de hierro adicional que puede producirse por los procesos diagenéticos mencionados.

6.5 EL MAGNETISMO DE ROCAS COMO HERRAMIENTA DE ESTUDIO DE HORIZONTES DE IMPACTO: POTENCIAL Y PROBLEMÁTICA

Las dos conclusiones más importantes del presente trabajo son las siguientes:

- 1) Cuando se encuentra en buen estado de preservación, la lámina de impacto de las secciones lejanas al cráter de Chicxulub presenta una firma magnética distintiva debida a la presencia de abundantes espinelas ricas en Mg y Ni y elevados estados de oxidación de origen meteorítico.
- 2) El límite K-T está sistemáticamente asociado a la presencia de fases ferromagnéticas de alta coercitividad, principalmente goethita y a veces hematites, una fracción de las cuales se encuentra en estado superparamagnético (tamaños de grano finos). Estas fases son las que predominan en las secciones de Norteamérica estudiadas, donde presentan una firma magnética distintiva. En las secciones alejadas del cráter, estas fases aparecen asociadas sistemáticamente con pirita y frecuentemente también con oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos. En algunas secciones esta asociación incluye otros minerales, como el yeso, la siderita o la jarosita. No existen pruebas concluyentes que discriminen si el origen de estas fases es meteorítico y luego se han alterado diagenéticamente, o bien si es diagenético puro, aunque hay evidencias que apuntan a un origen diagenético.

De estos dos tipos de fases detectadas y caracterizadas mediante magnetismo de rocas, sólo las espinelas de baja coercitividad tienen un origen meteorítico o de impacto inequívoco. Por tanto, la aplicación del magnetismo de rocas como herramienta de localización o caracterización de horizontes de impacto debe basarse, según estos resultados, en la búsqueda e identificación de estas fases de baja coercitividad. El estudio de otras fases revestirá también mucho interés, pero de momento este interés se restringe a la obtención de información adicional sobre los procesos de diagénesis que haya experimentado una lámina de impacto o a los cambios paleoambientales a que haya conducido el impacto en cuestión.

El uso de las propiedades magnéticas de las espinelas meteoríticas como trazador de su presencia, y por tanto como marcador de impacto, tiene potencialidad, pero también se enfrenta a problemas. Su potencial más evidente reside en el hecho de que las medidas de magnetismo de rocas son relativamente rápidas, poco costosas y bastante sensibles. En cuanto a su sensibilidad, es interesante comparar los resultados obtenidos en el límite K-T con magnetismo de rocas frente a los obtenidos mediante

espectroscopía Mössbauer por diferentes autores. Ambas técnicas están especialmente indicadas para estudiar las fases ricas en hierro, pero su sensibilidad es claramente diferente. Es llamativo el hecho de que ninguno de los estudios realizados mediante espectroscopía Mössbauer en la lámina de impacto del límite K-T parece haber sido capaz de detectar la señal debida a las espinelas meteoríticas, aun cuando estas espinelas están claramente presentes en algunas de las secciones analizadas, por ejemplo en Caravaca, El Kef y Agost, todas ellas incluidas en el trabajo de Wdowiak et al. (2001). Sistemáticamente, la espectroscopía Mössbauer es capaz de detectar sólo las fases de alta coercitividad. El motivo es que, en términos de fracción de masa de la muestra total, las fases de alta coercitividad son mucho más importantes que las espinelas meteoríticas. La espectroscopía Mössbauer se basa en la absorción, por parte de los núcleos atómicos del Fe presentes en la muestra, de la radiación γ generada por una fuente radiactiva en movimiento (^{57}Co , en el caso de que lo que se quiera analizar sea el Fe). La frecuencia exacta de la radiación absorbida dependerá de los saltos energéticos que medien entre los distintos estados de excitación del núcleo de Fe, que a su vez dependen ligeramente de los campos eléctrico y magnético en los que se encuentra inmerso el núcleo de Fe. Estos campos eléctrico y magnético dependen de la organización de los átomos contiguos en la red cristalina en la que se encuentra inserto el Fe y del acoplamiento magnético con los átomos vecinos. Esta dependencia es la que permite a la espectroscopía Mössbauer determinar simultáneamente la naturaleza mineralógica y el estado magnético de los minerales de los que forman parte los átomos de Fe, así como el estado de oxidación de esos átomos de Fe (Fe^0 , Fe^{3+} o Fe^{2+}). Al basarse en estos principios, todos los átomos de hierro presentes en una muestra contribuyen de modo similar a la señal total medida con Mössbauer. Los átomos de Fe incluidos en minerales distintos (o en posiciones con coordinación distinta dentro de una red cristalina) darán lugar a líneas de absorción en frecuencias distintas (por eso se utiliza una fuente de radiación en movimiento, para barrer un espectro de frecuencias distintas por efecto Doppler), y la intensidad o profundidad relativa de esas líneas de absorción dependerán del porcentaje en peso que represente cada mineral en la muestra total. Por eso esta técnica detectará preferentemente las fases minerales más abundantes, pero puede resultar del todo inútil para detectar fases minoritarias. Por ejemplo, Bland et al. (2006) indican un límite de detección de $\sim 0.5\%$, mientras que el % en peso representado por las espinelas en Agost, Caravaca y Zumaya se ha estimado en aproximadamente el 0.25% (ver Tabla 6.4.4).

Por el contrario, el magnetismo de rocas será más sensible a las fases que mayores imanaciones de saturación tengan. En el caso del límite K-T, la imanación de las espinelas, por unidad de masa, es muy superior a la de las fases de alta coercitividad (aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor). A esto hay que añadir que los campos magnéticos asequibles instrumentalmente en magnetismo de rocas son habitualmente pequeños comparados con la coercitividad de la hematites y sobre todo la goethita, lo que hace que estos minerales no se saturen, es decir que su imanación sea todavía menor que su imanación de saturación, con lo que la diferencia con la señal debida a las espinelas, que sí se saturan, se acrecienta todavía más. Además, el magnetismo de rocas incluye toda una batería de experimentos diferentes, que se pueden diseñar específicamente para separar las contribuciones de fases con distintas coercitividades (por ejemplo el test de Lowrie, 1990), algunos de los cuales separan las distintas fases según parámetros específicos como pueden ser las temperaturas de Curie (ciclos termomagnéticos). Esto hace que el magnetismo de rocas sea una herramienta más versátil.

El problema más importante del magnetismo de rocas como herramienta trazadora de la presencia de las espinelas es que, por debajo de una concentración determinada, es incapaz de detectarlas. Esta concentración umbral dependerá lógicamente de las litologías dominantes de la matriz que incluya a las espinelas: cuanto más intensas, magnéticamente, sean estas litologías, mayor tendrá que ser la concentración de las espinelas para ser detectadas. Véase por ejemplo el caso de las secciones de El Mimbrol y La Lajilla, donde sabemos que hay espinelas en bajas concentraciones, pero que no son detectadas

mediante magnetismo de rocas. Esto hace que para detectar una lámina de impacto con espinelas meteoríticas mediante magnetismo de rocas sea necesario realizar un muestreo realmente muy detallado, centimétrico o incluso subcentimétrico. Si se toman muestras cada, pongamos, 5 cm, o si cada muestra tomada abarca un rango estratigráfico de 5 cm, lo más probable es que la señal magnética de las espinelas quede superada por la del resto de minerales de la matriz y sean indetectables. No obstante, lo cierto es que este es un problema común a todas las técnicas, no es exclusivo del magnetismo de rocas. Otro problema inherente al magnetismo de rocas es la dificultad para identificar inequívocamente la naturaleza mineralógica de las fases detectadas. Si los ciclos termomagnéticos son reversibles y claros, la identificación es perfectamente posible, pero si son irreversibles, como es el caso, poco claros o incluyen la superposición de distintas fases y de transformaciones mineralógicas importantes, su interpretación en términos mineralógicos puede ser complicada.

En opinión del autor, los resultados expuestos indican que esta herramienta tiene potencial para el estudio de horizontes de impacto, pero siempre como herramienta de apoyo que debe ser complementada, inevitablemente, con estudios geoquímicos y mineralógicos más profundos. Su mayor ventaja posiblemente sea que se puede utilizar como una primera forma rápida de discriminar horizontes potencialmente interesantes, que luego deben ser estudiados en profundidad, de otros horizontes que puedan ser descartados rápidamente. Por supuesto, el magnetismo de rocas tiene el interés adicional de que permite estudiar las fases ricas en hierro, sean meteoríticas o no, y todos los procesos que afectan a dichas fases, entre los que se cuentan la diagénesis y los cambios paleoambientales reflejados en la sedimentación.

6.6 IMPLICACIONES PALEOAMBIENTALES DEL MAGNETISMO DE ROCAS A TRAVÉS DEL LÍMITE K-T

Aunque no sea el objetivo principal de este trabajo, los resultados obtenidos en las secciones donde el rango estratigráfico muestreado ha sido más amplio permiten obtener información sobre las variaciones paleoambientales a través del límite K-T. En el apartado de resultados de cada sección ya se han discutido, para cada una, las variaciones y tendencias observadas en los parámetros magnéticos, una vez excluida la señal anómala de la lámina de impacto, y sus posibles interpretaciones paleoambientales. Sólo se ha obtenido información paleoambiental útil de las secciones de Agost, Caravaca, Zumaya, Sopelana, El Kef, Woodside Creek, Flaxbourne River, Branch Stream y Mead Stream. En el resto de secciones el rango estratigráfico analizado ha sido demasiado estrecho como para observar tendencias paleoambientales. Aquí se resumirán solamente las tendencias generales que surgen de la comparación de estas secciones, no las características particulares de cada una de ellas.

Una característica común de los sedimentos hemipelágicos muestreados es que la susceptibilidad está correlacionada positivamente con el contenido en terrígenos, y que esta correlación no se extiende siempre (pero sí en ocasiones) a la IRM_{500mT} . Esto indica que la susceptibilidad está controlada mayoritariamente por la fracción terrígena paramagnética (principalmente arcillas). Esta correlación hace que en las secciones dominadas por carbonatos (Iberia y El Kef), la susceptibilidad sirva como trazador del contenido en carbonatos (en relación inversa). Todas las secciones carbonáticas muestran un descenso brusco del contenido en carbonatos (un aumento de susceptibilidad) justo en el límite K-T, algo ya conocido. Este desplome en la producción de carbonatos ha sido interpretado como debido a la extinción masiva del plancton calcáreo (principalmente cocolitofóridos y foraminíferos; D'Hondt, 2005). Lo interesante es que, sistemáticamente, la base del Daniense está marcada por una recuperación progresiva del contenido en carbonatos, reflejada en un descenso progresivo de la susceptibilidad magnética hasta recuperar valores de fondo parecidos a los del Maastrichtiense terminal. Los espesores ocupados por la zona con susceptibilidad

magnética elevada y pobre en carbonatos, así como los tiempos equivalentes, para las distintas secciones se recogen en la Tabla 6.6.1.

Teniendo en cuenta que las equivalencias temporales se han calculado haciendo uso de tasas de sedimentación compacta globales, la coincidencia entre las distintas secciones es remarcable. Estos datos parecen indicar que tras la caída en la producción de carbonatos asociada al colapso del plancton marino provocado por el impacto del límite K-T, los ecosistemas de estas secciones tardaron alrededor de 40-100 ka en recuperar niveles de producción de carbonatos comparables a los previos al límite K-T. La recopilación de datos de D'Hondt (2005) indica que la producción de carbonatos en ambientes marinos abiertos (ambientes pelágicos) no se recuperó globalmente hasta 3-4 Ma después del límite K-T (aunque el intervalo exacto depende de cada localización). Los datos presentados aquí sugieren que la recuperación en ambientes más cercanos a la costa (ambientes hemipelágicos) fue mucho más rápida, al menos en el Tethys (Agost, Caravaca y El Kef) y en la Cuenca Vasco-Cantábrica (Zumaya y Sopelana).

Tabla 6.6.1. Espesor del intervalo con alta χ y bajo contenido en carbonatos post-límite K-T y tiempos equivalentes.

Sección	Espesor (cm)	Tiempo (ka)	Referencia tasas sedimentación compacta
Agost	45	55	Groot et al. (1989)
		75	Groot et al. (1989) + Arinobu et al. (1999)
		52	Ten Kate y Sprenger (1993)
Caravaca	50-55	~40	Arinobu et al. (1999); Smit (2005)
Zumaya*	56	50	Dinarés-Turrell et al. (2003)
Sopelana	35	50	Mary et al. (1991)
El Kef	≥ 140	≥ 93	Adatte et al. (2002)
		≥ 56	Robin et al. (1991)

(*) Se han utilizado los datos de Ten Kate y Sprenger (1993), ya que el muestreo del presente trabajo fue demasiado estrecho.

Otra tendencia general reflejada en los valores de susceptibilidad magnética (y por tanto en los carbonatos), es que una vez superada la etapa de alta susceptibilidad (bajos carbonatos), los nuevos valores de fondo de susceptibilidad durante el Daniense son sistemáticamente menores que los valores de fondo del Maastrichtiense terminal. Esto se debe a que el porcentaje de carbonatos en el sedimento es mayor en el Daniense basal (una vez superado el intervalo de caída en la producción) que en el Maastrichtiense terminal. Esta tendencia se observa en Agost, Caravaca, Zumaya y Sopelana. En el Kef, el rango estratigráfico analizado es demasiado estrecho (tanto en este trabajo como en el de Adatte et al., 2002, del que se obtuvieron los datos de carbonatos) y no se pueden sacar conclusiones. Es decir, el Daniense basal, una vez recuperada la producción de carbonatos, parece estar asociado a un exceso de carbonatos (o a un defecto de terrígenos) en las secciones españolas. Para intentar comprender el significado de estas observaciones es necesario combinar la información sobre el porcentaje de carbonatos (es decir sobre el cociente terrígenos/carbonatos, que es el parámetro que parece controlar la susceptibilidad magnética) con las tasas de sedimentación de cada sección. En la Figura 6.6.1 se representen los flujos absolutos medios de carbonatos y terrígenos al fondo marino en las diferentes secciones para el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal, calculados usando un valor medio de la densidad de los sedimentos de 2.1 g/cm^3 (típico de calizas-margas, según Hunt et al., 1995). Este cálculo se ha hecho utilizando los valores del contenido en carbonatos de Martínez-Ruiz (1994) para Agost, Caravaca y Sopelana, y los de Ten Kate y Sprenger (1993) para Zumaya, así como las tasas de sedimentación de las referencias de la Tabla 6.6.1.

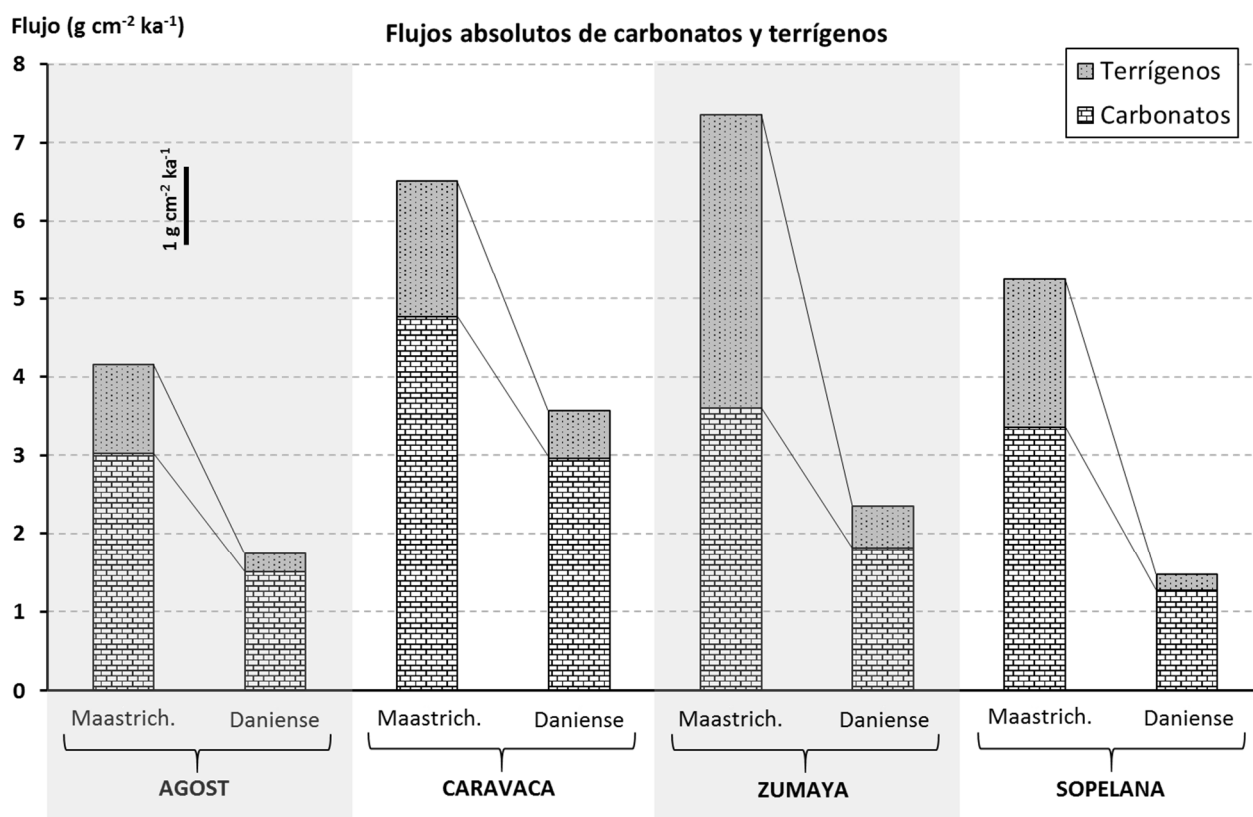


Figura 6.6.1. Flujos absolutos medios de CaCO_3 y terrígenos para el Maastrichtiense terminal y el Daniense basal en las diferentes secciones españolas.

Se observa que los flujos de acumulación en el fondo oceánico de estas secciones, tanto de carbonatos como de terrígenos, disminuyeron significativamente en el Daniense basal respecto al Maastrichtiense terminal. Porcentualmente, la disminución en la acumulación de terrígenos es mayor que en carbonatos, lo que hace que, a pesar de que el flujo absoluto de carbonatos disminuya, su fracción en peso respecto a los terrígenos aumente. Esto es muy similar a lo reportado por D'Hondt (2005) en diferentes secciones pelágicas, donde se observa un exceso de carbonatos tras la recuperación inicial, en términos porcentuales, pero una caída neta en el flujo total de carbonatos al fondo oceánico en el Daniense basal. A diferencia de la interpretación más clásica de Hsü y McKenzie (1985), que asociaron las bajas tasas de acumulación de carbonatos a bajas productividades primarias en la zona fótica del océano, D'Hondt et al. (1998) y D'Hondt (2005) proponen que la productividad primaria y con ella la producción de carbonatos se recuperó muy rápidamente tras el límite K-T (en tiempos del orden de 10 ka), pero que lo que disminuyó drásticamente fue el porcentaje de materia orgánica y carbonatos que escapaba al reciclado biológico en la zona fótica y alcanzaba el fondo marino. Esto lo explican en base a la disminución drástica de tamaños de las especies planctónicas en el Daniense basal respecto al Maastrichtiense terminal y a la profunda reorganización ecológica. Menores tamaños implican tiempos de residencia en las aguas superficiales mucho mayores (mayor flotabilidad) y por tanto posibilidades mucho mayores de ser reciclados por los organismos de las aguas superficiales. Mientras que el modelo de océano pobre en vida de Hsü y McKenzie (1985) ha recibido el nombre de *Strangelove Ocean*, la alternativa de D'Hondt et al. (1998) se ha denominado *Living Ocean*.

En las secciones hemipelágicas estudiadas en este trabajo, el flujo total de carbonatos dependerá de la producción neta *general* en la zona fótica, es decir del grado de vigor alcanzado por los ecosistemas planctónicos tras su recuperación, pero también puede depender fuertemente de las condiciones

paleogeográficas precisas de las secciones, por ejemplo de su distancia a la costa o a la desembocadura de grandes ríos (~ aporte de nutrientes). Un descenso en el flujo de carbonatos podría deberse a una menor producción o vigor de los ecosistemas, si el aporte de nutrientes se considera constante, o simplemente a un menor aporte de nutrientes, suponiendo un ecosistema no debilitado, debido a cambios paleogeográficos, eustáticos o en las tasas netas de erosión continental y aporte de nutrientes. Las disminuciones sistemáticas del flujo de terrígenos apuntan a cierta reorganización paleogeográfica regional o local, ya que las tasas de erosión continental y aporte de terrígenos globales a través del límite K-T, deducidas a partir de los isótopos de Sr de los carbonatos, o bien aumentaron (MacLeod et al., 2001) o bien no muestran un patrón global de cambio definido (McArthur et al., 1998). Por supuesto, al margen del patrón global de erosión continental, regionalmente el patrón puede haber sido muy distinto. Los datos de terrígenos también podrían indicar un alejamiento sistemático de la línea de costa, es decir una subida del nivel eustático (transgresión marina) en el Daniense basal. Otro dato que apunta hacia una variación paleogeográfica o a un cambio en el nivel eustático (ya sea global o regional en Iberia) es la tendencia que se ha observado en Agost y Caravaca hacia menores tamaños de grano de la fracción ferromagnética en el Daniense respecto al Maastrichtiense.

Lo que los datos de las secciones ibéricas parecen sugerir es un vigor renovado de los ecosistemas marinos hemipelágicos de esta región 50-90 ka después del límite K-T, con una producción de carbonatos relativamente recuperada. No se puede afirmar que esta producción sea mayor que la del Maastrichtiense terminal: el incremento en el cociente CaCO_3 /terrígenos del Daniense no puede traducirse directamente en un incremento del flujo neto de CaCO_3 , al haber variado simultáneamente el flujo neto de terrígenos; de igual modo, el descenso neto del flujo de CaCO_3 en el Daniense basal no se puede traducir directamente en una disminución de la producción de carbonatos y en un menor vigor de los ecosistemas de la zona fótica, porque el descenso en el flujo de terrígenos puede implicar una reorganización paleogeográfica que haga que las secciones en cuestión se encuentren más alejadas de las fuentes de nutrientes continentales. Si se estima el aporte de nutrientes continentales como proporcional al flujo de terrígenos, entonces el incremento en el cociente carbonatos/terrígenos sí indicaría ecosistemas más vigorosos (en cuanto a producción de carbonatos) tras la recuperación post-límite K-T que en el Maastrichtiense terminal.

Es llamativo el hecho de que este exceso relativo de carbonatos (o defecto relativo de terrígenos) se observa también después del establecimiento del Máximo Térmico del Paleoceno-Eoceno (PETM, *Paleocene-Eocene Thermal Maximum*, hace 55.5 Ma) en tres secciones neozelandesas investigadas por el autor en la región de Marlborough (Villasante-Marcos et al., 2009). En estas secciones, el inicio del periodo de calentamiento global del PETM viene marcado por la aparición de un intervalo rico en terrígenos con susceptibilidad magnética relativamente elevada. Este incremento en terrígenos a través del PETM, a diferencia del límite K-T, no se debe a un colapso en la producción de carbonatos, sino que se ha interpretado como debido a la intensificación del ciclo hidrológico, con mayores precipitaciones y tasas de erosión continental en latitudes medias-altas (Kelly et al., 2005; Giusberti et al., 2007; Villasante-Marcos et al., 2009; Nicolo et al., 2010; John et al., 2012). Tras este intervalo rico en terrígenos, la susceptibilidad vuelve a disminuir hasta alcanzar valores de fondo que son inferiores a los valores anteriores al PETM. Además de en las secciones neozelandesas, este exceso de carbonatos del PETM se ha detectado en Italia (Giusberti et al., 2007) y en el sitio 690 del ODP, en el Océano Antártico (Kelly et al., 2005). Ha sido interpretado como una combinación de producción de carbonatos incrementada y una disminución de las tasas de erosión continental y aporte de terrígenos a las cuencas marinas (Kelly et al., 2005; Giusberti et al., 2007; Villasante-Marcos et al., 2009). Probablemente, la disminución de las tasas de erosión continental se deban a un mayor desarrollo de los ecosistemas forestales en las masas continentales debido a las condiciones favorables a la vegetación en un escenario de calentamiento global. La coincidencia con lo observado tras el límite K-T hace pensar que quizá se estén dando los mismos mecanismos. Uno de los efectos a largo plazo atribuidos al

impacto del límite K-T es un calentamiento global debido a la liberación de gran cantidad de CO₂ procedente de la plataforma sedimentaria carbonática de Yucatán sobre la que se produjo el impacto (ver por ejemplo Kring, 2007), por lo que no sería imposible que tras el límite K-T se diesen algunas circunstancias parecidas a lo observado tras la fase inicial del PETM.

Las tendencias paleoambientales en las secciones neozelandesas son más complejas, debido a que las litologías están formadas por tres componentes principales: carbonatos, terrígenos y sílice biogénica procedente del plancton silíceo (radiolarios y diatomeas, principalmente). Esta importante fracción silícea se debe a su mayor paleolatitud (~60-70° S) y a la localización de estas secciones en una zona de *upwelling* durante el Maastrichtiense y el Daniense. Igual que en el resto de secciones, el límite K-T viene caracterizado por un descenso brusco del contenido en carbonatos y un aumento asociado en la susceptibilidad. Pero a diferencia del plancton calcáreo, el plancton silíceo no sufrió extinciones severas y se recuperó muy poco tiempo después del límite K-T (Hollis et al., 1995; 2003a, b, c). Igual que en el resto de secciones, la susceptibilidad parece estar controlada por la abundancia de terrígenos, en este caso por el cociente terrígenos/[carbonatos+biosílice]. El incremento de susceptibilidad magnética debido al colapso en la producción de carbonatos abarca intervalos de 7-8 cm en Woodside Creek y >125 cm en Flaxbourne River (más allá del rango estratigráfico estudiado), equivalentes a 150 ka y >450 ka, respectivamente (según las tasas de sedimentación de Hollis et al., 2003a, b, c). Además, se produjo un incremento en la producción de biosílice que duró aproximadamente 1-1.5 Ma tras el límite K-T (Hollis et al., 1995). La primera mitad de este periodo estuvo marcada por fluctuaciones importantes en la producción de biosílice, detectándose periodicidades de ~100 ka compatibles con un forzamiento externo astronómico en el rango de los periodos de variación de la excentricidad de la órbita terrestre. La segunda mitad del periodo estuvo marcada por una tasa elevada y más o menos constante en la producción de biosílice. Esta etapa, interpretada por Hollis et al. (1995; 2003a, b, c) como debida a un enfriamiento climático y a un reforzamiento de las condiciones de *upwelling*, fue seguida 1.5 Ma después del límite K-T por la recuperación en el nivel de producción de carbonatos.

En alguna de las secciones (Flaxbourne River, Mead Stream) parece existir algún tipo de correlación entre los finales de los intervalos con alta producción de biosílice y los parámetros magnéticos: se observan tres ciclos de aumento progresivo de los valores de H_{cr} separados por caídas más bruscas, y estas caídas parecen producirse coincidiendo con los finales de los picos de producción de biosílice en los primeros 450 ka del Daniense y justo antes del comienzo de la etapa subsiguiente de ~ 500 ka de elevada producción constante de biosílice. No obstante, los picos en los parámetros magnéticos no están bien resueltos y su interpretación es incierta.

Una tendencia que parece observarse en los datos magnéticos en las secciones neozelandesas es que en la parte más basal del Daniense existen fluctuaciones de χ , IRM_{500mT} y H_{cr}, de frecuencia relativamente alta y que muestran normalmente cierta correlación con la litología, y que estas fluctuaciones son mayores que las que se observan en el Maastrichtiense terminal. Esta etapa de fluctuaciones reforzadas abarca 40 cm en Flaxbourne River, 30 cm en Branch Stream y 42 cm en Mead Stream, equivalentes aproximadamente a 140 ka, 120-220 ka y 400-500 ka, respectivamente. Esto mismo parece observarse también en Agost, donde en al menos los primeros 80 cm del Daniense (>100 ka) aparecen fluctuaciones acopladas en la IRM_{500mT} y la H_{cr}, debidas a incrementos esporádicos en la importancia relativa de la fracción de alta coercitividad de las muestras. Estos incrementos parecen correlacionar positivamente con la abundancia de caolinita, lo que parece implicar que se deben a mayores aportes de material terrígeno continental enriquecido en minerales de alta coercitividad (goethita, hematites). Aunque lo estrecho del rango estratigráfico analizado hace

imposible un estudio cuantitativo detallado, la periodicidad de estas fluctuaciones es tentativamente compatible con periodos del orden de 18-20 ka en Agost, que serían propios de las variaciones en la precesión del eje de rotación terrestre (Kodama y Hinnov, 2015).

Los datos magnéticos, tanto de Agost como de las secciones neozelandesas, parecen compatibles con fluctuaciones de alta frecuencia de mayor amplitud en el Daniense que en el Maastrichtiense. Estas fluctuaciones se deberán en última instancia a fluctuaciones climáticas, aunque los mecanismos detallados para traducir las fluctuaciones climáticas en variaciones en la mineralogía magnética de los sedimentos pueden ser múltiples y complejos (Thompson y Oldfield, 1986; Evans y Heller, 2003). Esto está en consonancia con lo reportado por Ten Kate y Sprenger (1993) y D'Hondt et al. (1996). Ten Kate y Sprenger (1993) detectaron que las fluctuaciones de alta frecuencia de la susceptibilidad magnética y el contenido en carbonatos tenían amplitudes significativamente mayores durante el Daniense que en el Maastrichtiense, en las secciones de Agost y Zumaya, aunque no discutieron el significado de este hecho. D'Hondt et al. (1996) examinaron el comportamiento de la susceptibilidad magnética de los sedimentos de cuatro perforaciones del DSDP en el Atlántico sur. Encontraron el mismo resultado: las fluctuaciones de la susceptibilidad (y por tanto del contenido en carbonatos) tenían mayores amplitudes en el Daniense que en el Maastrichtiense. Según D'Hondt et al. (1996), estas fluctuaciones amplificadas tienen periodos del orden de 100 ka, correspondiendo a variaciones en la excentricidad de la órbita terrestre, y duraron aproximadamente 1 Ma antes de recuperarse amplitudes similares a las del Maastrichtiense. D'Hondt et al. (1996) propusieron dos alternativas para explicar este aumento de la sensibilidad climática al forzamiento orbital justo después del impacto del límite K-T: *i*) una capacidad disminuida de los ecosistemas para amortiguar los cambios climáticos forzados externamente, causada por las extinciones y el colapso ecológico asociados al impacto meteorítico del límite K-T; o *ii*) la formación y desaparición gradual de un anillo de material eyectado por el impacto en órbita alrededor de la Tierra, que resultaría en una amplificación de la variación estacional de insolación en latitudes medias y bajas. No existen evidencias de un periodo prolongado de acreción de material extraterrestre a continuación del límite K-T, como se esperaría del decaimiento paulatino del hipotético anillo (ver los datos de isótopos del helio de Mukhopadhyay et al., 2001a, b). Por tanto, la primera de estas alternativas parece más plausible y compatible con los datos.

Las fluctuaciones en los parámetros magnéticos detectadas en este trabajo, tanto en Nueva Zelanda como en Iberia, parecen coherentes con este modelo de menor capacidad de los ecosistemas para contrarrestar los forzamientos climáticos externos. Este resultado parece apoyar dos líneas argumentativas diferentes, aunque complementarias, sobre cómo se interrelacionan el sistema climático y la biosfera. Por un lado, apoya la idea general de que la biosfera y el sistema climático se encuentran estrechamente interrelacionados, influyéndose mutuamente, de modo que podrían tratarse como un único sistema acoplado (Lovelock, 1988; Westbroek, 1991; Lenton, 1998; Volk, 1998; Charlson, 2000; Knoll et al., 2012). Si esto no fuese así, no se entendería por qué un deterioro severo de la biosfera (extinción masiva del límite K-T) debería conducir a una sensibilidad mayor del sistema climático frente a forzamientos astronómicos externos. Por otro lado, esta sensibilidad aumentada frente a forzamientos externos del sistema acoplado biosfera-clima parece apoyar los argumentos de diversos autores defendiendo la existencia de una correlación positiva entre la *complejidad* de un ecosistema, en especial de la biosfera como un todo (incluyendo sus partes no biológicas), y sus propiedades de *resistencia* y *resiliencia* (Lovelock, 1988; Lenton, 2002; Harding, 1999, 2004, 2010). La resistencia de un ecosistema se define como su capacidad para evitar ser desplazado por un forzamiento externo hacia un estado diferente, mientras que la resiliencia se define como la capacidad del sistema para retornar a un estado estable tras una perturbación externa o, dicho de otro modo, el tiempo que necesita el sistema para retornar a su estado anterior (Pimm, 1984). Se mida como se mida la complejidad (número de especies, diversidad genética, número de nichos ecológicos, número de

estrategias biológicas diferentes, número de interconexiones en una red trófica, etc.), parece claro que una extinción masiva del tipo de la ocurrida en el límite K-T implica una reducción drástica de complejidad, al menos temporalmente hasta que los taxones supervivientes evolucionen y ocupen los nichos vacantes. Lo expuesto anteriormente sugiere que, al menos en el caso del límite K-T, la pérdida de complejidad condujo al sistema acoplado formado por la biosfera y el resto del sistema terrestre a una etapa de mayor sensibilidad (menor resistencia y quizá menor resiliencia) ante cambios climáticos forzados externamente.

6.7 DESARROLLOS FUTUROS Y POSIBLES APLICACIONES

El trabajo presentado en esta memoria ha comenzado, esperamos, a dar respuesta a los interrogantes que se plantearon como motivación del mismo. No obstante, es evidente que queda mucho por hacer tanto para afianzar y refinar las conclusiones, como para establecer firmemente al magnetismo de rocas como herramienta de caracterización de horizontes de impacto. Además, los resultados obtenidos han abierto algunas nuevas preguntas que sería interesante investigar. Lo que sigue es una selección de posibles futuras líneas de investigación para dar continuidad al presente trabajo, las que a juicio del autor son más interesantes. Estas líneas de investigación pueden ser vistas simultáneamente como formas de refinar las conclusiones y como posibles aplicaciones prácticas de lo que ya se ha descubierto.

Origen del hierro del límite K-T. Cabe preguntarse si habría alguna forma de determinar experimentalmente con certeza el origen del hierro del límite K-T contenido en la goethita, la hematites y otros oxi-hidróxidos de hierro detectados en la lámina de impacto de algunas secciones (Agost, Caravaca, Zumaya, El Kef) o en las capas limoníticas o rojizas contiguas al pico de iridio en otras (Stevens Klint, Blake Nose, El Mimbral, La Lajilla, Woodside Creek, Compressor Creek, etc.), para saber si es meteorítico, terrestre o una mezcla de ambos. Una posible idea, que surge de modo inmediato, sería analizar la composición isotópica del hierro presente en el límite K-T, con la esperanza de encontrar una firma isotópica del hierro meteorítico similar a la proporcionada por los isótopos del Cr o el Os. Las medidas de isótopos estables del Fe (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe y ^{58}Fe) realizadas hasta la fecha en materiales meteoríticos parecen indicar que existe una pequeña anomalía isotópica respecto a las abundancias presentes en los materiales de la corteza terrestre: las rocas terrestres están ligeramente enriquecidas en los isótopos pesados del Fe respecto al *promedio* de los meteoritos condriticos (Dauphas y Rouxel, 2006). Desafortunadamente, el rango de composiciones isotópicas de los condritos es muy amplio, mucho más que el de las rocas ígneas y la mayoría de las rocas sedimentarias terrestres, y de hecho incluye los valores típicos terrestres, de modo que la ligera diferencia mencionada es sólo en promedio. Además, esta anomalía parece surgir en su totalidad de efectos de fraccionamiento isotópico dependientes de la masa (evaporación-condensación o fusión-cristalización, por ejemplo; Beard y Johnson, 2004; Dauphas y Rouxel, 2006). Según los datos disponibles, no existen a escala interplanetaria anomalías significativas en el sistema isotópico del Fe que sean independientes del fraccionamiento por masa, lo que parece apuntar a que el material de la primitiva nebulosa solar se mezcló y homogeneizó, en lo referente al Fe, antes de la formación de los distintos cuerpos del Sistema Solar (Beard y Johnson, 2004; Dauphas y Rouxel, 2006). Así, es esperable que cualquier pequeño efecto en los isótopos del Fe que pudiese producirse por la inyección del material condritico del proyectil del límite K-T haya sido mucho menor que los procesos de fraccionamiento isotópico que sin duda se habrán producido durante el impacto y la generación de las fases minerales actualmente presentes en la lámina de impacto, ya sean procesos de alta temperatura (evaporación, condensación, difusión y cristalización a partir del material de la pluma de vapor de impacto) o de baja temperatura en solución acuosa (por ejemplo disolución y reprecipitación durante la diagénesis temprana, ya sea biótica o abióticamente). No obstante, un estudio isotópico del Fe presente en las capas ricas en Fe del límite K-T quizá podría arrojar resultados interesantes sobre el modo de generación

de las *fases minerales* de Fe, aunque no sobre el origen último de los *átomos* de Fe. En especial, sería interesante investigar si las fases minerales de hierro del límite K-T presentan anomalías isotópicas del Fe debidas a fraccionamiento a alta temperatura o son más bien propias de removilización y reprecipitación del hierro en solución acuosa a baja temperatura (Beard y Johnson, 2004; Johnson et al., 2004; Dauphas y Rouxel, 2006).

Investigación detallada de espinelas meteoríticas aisladas. Ya se mencionó en la Introducción que un enfoque complementario al que se ha seguido en este trabajo podría ser aislar fases meteoríticas y analizar sus propiedades magnéticas específicas. Esto permitiría disponer de un catálogo de fases meteoríticas magnéticas bien caracterizadas, que podría ser útil para interpretar en términos mineralógicos la señal magnética de horizontes de impacto reales donde siempre se tendrá una mezcla de distintos minerales meteoríticos y/o puramente terrestres. En este contexto, un desarrollo interesante sería efectuar medidas de magnetismo de rocas en materiales meteoríticos aislados donde se ha descrito la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni, principalmente cortezas de fusión de meteoritos y partículas de polvo cósmicas (micrometeoritos), por ejemplo recuperadas en perforaciones de sedimentos oceánicos o en testigos de hielo (Robin et al., 1992). Otra posibilidad es utilizar materiales sintetizados en laboratorio a partir de experimentos de fusión-cristalización rápidas de material meteorítico, que son capaces de producir espinelas meteoríticas de composiciones, morfologías y tamaños similares a las encontradas en la naturaleza (Toppani y Libourel, 2003).

Verificación de la señal magnética de las espinelas meteoríticas en otras secciones del límite K-T. Aunque el presente trabajo incluye un amplio rango de secciones sedimentarias alrededor de todo el globo cubriendo un gran rango de distancias al cráter de Chicxulub, se conocen muchas más secciones donde el límite K-T está representado. En especial, hay un tipo de secciones con características propias que no ha sido investigado aquí: las del interior del medio-oeste de Norteamérica (EEUU y Canadá). Esas secciones comparten con las secciones mexicanas y con Blake Nose la naturaleza dual de la capa de eyecta: una capa basal centimétrica de esférulas formadas por el material terrestre excavado y dispersado por el impacto; y encima una capa mucho más estrecha, formada por material fino enriquecido en la fracción meteorítica, que suele ser denominada *fireball layer* en las secciones estadounidenses y que es equivalente a la lámina de impacto de las secciones distales analizadas en este trabajo (Glass y Simonson, 2013). En las secciones del medio-oeste la *fireball layer* está muy bien representada y preservada, y es menos potente que las capas enriquecidas en iridio de las secciones mexicanas, por lo que la concentración de los marcadores de impacto es en principio mayor. Además, a diferencia de lo que ocurre en Blake Nose, en alguna de ellas se han detectado espinelas meteoríticas en la *fireball layer* (Dogie Creek, Wyoming, Bohor y Foord, 1987; Bohor et al., 1987b), por lo que sería muy interesante analizar muestras de estas secciones para comprobar la señal magnética de estas espinelas. También se han detectado espinelas en el límite K-T registrado en los sedimentos de distintas perforaciones oceánicas, tanto en el Pacífico (DSDP 576, 577 y 596; ODP 803 y 866; Zhou et al., 1991; Robin et al., 1993; Kyte y Bostwick, 1995; Glass y Simonson, 2013), como en el Índico (ODP 761; Kyte y Bostwick, 1995; Glass y Simonson, 2013) y el Atlántico Sur (DSDP 524; Kyte y Bostwick, 1995; Glass y Simonson, 2013). Sería muy interesante analizar muestras de estas secciones mediante magnetismo de rocas para completar las conclusiones alcanzadas en el presente trabajo. En esencia, la idea sería analizar las propiedades magnéticas de todas aquellas secciones donde se hayan detectado positivamente espinelas meteoríticas.

Detección de espinelas meteoríticas en nuevas secciones del límite K-T. Una aplicación inmediata de los resultados de este trabajo sería utilizar la caracterización magnética que se ha hecho de las espinelas meteoríticas para su detección en nuevas secciones del límite K-T donde se conozca bien la posición de la

capa enriquecida en material meteorítico (picos de iridio) pero donde no se haya investigado la presencia o ausencia de espinelas. En caso de detectarse, las propiedades magnéticas podrían utilizarse para estimar la abundancia de espinelas. En caso de no detectarse, podría estimarse un límite superior a su abundancia, por debajo del cual no serían detectables con magnetismo de rocas. Esta herramienta permitiría también alcanzar conclusiones sobre el estado de preservación de la lámina de impacto en nuevas secciones del límite K-T. Por ejemplo, sería interesante analizar secciones del tipo de la recientemente descrita en Turquía por Acikalin et al. (2015).

Aplicación a la detección del límite K-T en secciones donde su posición exacta se desconozca. Otra posible aplicación de los resultados de este trabajo sería utilizar el magnetismo de rocas como herramienta de apoyo a la localización estratigráfica precisa del límite K-T en secciones donde aún no se conozca. Esto podría ser factible solamente en secciones donde se tenga una idea previa aproximada de la situación del límite, porque la dificultad radica en la alta sensibilidad del método a la concentración de las espinelas y al estado de preservación de la lámina de impacto. Esta sensibilidad hace que la resolución del muestreo tenga que ser centimétrica, para que la señal potencial de las espinelas (muy posiblemente concentradas en una capa que puede ser tan fina como 2 mm) no se vea demasiado diluida en la señal del material sedimentario normal adyacente. Con estas resoluciones, no es operativo abarcar rangos estratigráficos muy amplios, a lo sumo unos pocos metros.

Aplicación a otros horizontes de impacto. Este trabajo se ha centrado exclusivamente en el límite K-T por tratarse del caso mejor estudiado de horizonte de impacto global y ser por tanto una opción lógica por la que comenzar. Una extensión o aplicación inmediata del trabajo sería realizar el mismo tipo de medidas en otros horizontes de impacto, con un objetivo doble: verificar la generalidad de las conclusiones obtenidas y aprovecharse del conocimiento ya adquirido para obtener nueva información sobre horizontes de impacto peor estudiados que el límite K-T. Actualmente se han identificado con bastante certeza 31 horizontes de impacto distales (lejanos al cráter, con distribución regional o global; *distal impact ejecta layers*) en el registro sedimentario de diferentes épocas de la historia de la Tierra (Glass y Simonson, 2013). Entre todos cubren un amplísimo rango de edades: desde los más antiguos del Paleoarcaico (3200-3600 Ma; horizontes de esférulas S1 a S7, registrados en el cratón sudafricano, y el de Warrawoona, en el cratón australiano); hasta el más reciente, el campo de dispersión de microtektitas de Australasia (*Australasian microtektite strewn field*, ~780 ka). Hay otros horizontes de impacto propuestos cuya naturaleza está todavía en discusión, como por ejemplo el impacto del Dryas Reciente o *Younger Dryas* (12.9 ka; Firestone et al., 2007), o el que se ha propuesto como desencadenante del máximo térmico del Paleoceno-Eoceno (PETM, *Paleocene-Eocene Thermal Maximum*; Kent et al., 2003). El autor de la presente memoria, de hecho, ya ha comenzado a aplicar los resultados obtenidos en el límite K-T a otros horizontes, en concreto al propuesto por Kent et al. (2003) para el PETM, sin encontrar de momento en este caso ninguna evidencia magnética de la presencia de espinelas meteoríticas (Villasante-Marcos et al., 2009). Probablemente, desde el punto de vista del magnetismo de rocas, los horizontes de impacto más interesantes serían aquellos en los que se han detectado positivamente espinelas meteoríticas: el horizonte de esférulas de clinopiroxeno del Eoceno superior (35.5 Ma), originado por dos impactos, el de Popigai (Siberia) y el de la Bahía de Chesapeake (costa este de Norteamérica); el horizonte de esférulas de Nuussuaq, Groenlandia occidental (60 Ma); y la capa de esférulas S3 del Paleoarcaico, en el cratón sudafricano (3243 Ma). El hecho de que uno de estos horizontes con presencia confirmada de espinelas sea del Paleoarcaico añade un punto de interés: dado que se produjo antes de que la atmósfera terrestre fuese rica en oxígeno (Canfield, 2014), se podría investigar qué efecto tuvo eso en el grado de oxidación de las espinelas, que se supone depende de la fugacidad de oxígeno del medio a través del cual se dispersan y en el que cristalizan a partir de la pluma de vapor de impacto (Robin

et al., 1992; Toppani y Libourel, 2003; Ebel y Grossman, 2005; Glass y Simonson, 2013), y comprobar si esto aparece reflejado en las propiedades magnéticas. No obstante, aunque el paso obvio es concentrarse en los horizontes con evidencia de espinelas o de otros materiales fuertemente magnéticos (por ejemplo micropartículas de hierro-níquel), no hay que descartar estudiar otros horizontes, ya que podrían existir fases magnéticas no previstas, o se podría proporcionar información útil sobre los procesos de alteración diagenética experimentados por los materiales de los horizontes de impacto.

CAPÍTULO 7:

CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes del presente trabajo son las siguientes:

- 1) Cuando se encuentra en buen estado de preservación, la lámina de impacto de las secciones lejanas al cráter de Chicxulub presenta una huella o firma magnética distintiva debida a la presencia de abundantes espinelas ricas en Mg y Ni y elevados estados de oxidación de origen meteorítico. Esta firma consiste en valores elevados de susceptibilidad magnética e imanación (tanto M_{rs} como M_s) y en valores bajos de coercitividad de la remanencia (del orden de 15 mT). Del conjunto de secciones analizadas en este trabajo, las que muestran claramente esta firma magnética son Agost, Caravaca, Zumaya y El Kef. En ésta última sección las espinelas coexisten con fases de alta coercitividad muy abundantes (goethita y hematites), lo que hace que su coercitividad de la remanencia macroscópica sea muy alta. Para revelar la presencia de las espinelas de baja coercitividad en El Kef es necesario medir curvas de IRM y analizar su espectro de coercitividades.
- 2) En las secciones más cercanas al cráter de Chicxulub (Blake Nose y el noreste de México) no se detecta ninguna evidencia magnética de la presencia de espinelas meteoríticas, incluso en las dos secciones donde previamente ha sido reportada su presencia en bajas cantidades (El Mimbral y La Lajilla). Esto se debe a su muy baja concentración, que hace que su señal magnética sea oscurecida por la señal del resto de minerales presentes en el sedimento. Esta diferencia entre secciones en función de su distancia al cráter de Chicxulub es coherente con un modelo de emplazamiento de los eyecta basado en dos procesos superpuestos: el emplazamiento balístico de los eyecta fundamentalmente terrestres en la región cercana al cráter; y el emplazamiento de los eyecta enriquecidos en la fracción meteorítica a partir de la dispersión de una pluma de impacto de alta energía que alcanza preferentemente las secciones más distales.
- 3) La mejor aproximación al comportamiento magnético de las espinelas meteoríticas puras se basa en el extracto magnético de la lámina de impacto de Caravaca. Este extracto presenta curvas termomagnéticas sólo ligeramente irreversibles, con temperaturas de Curie en el rango 430-460° C. Las propiedades de las espinelas detectadas en el límite K-T se pueden aproximar bastante bien con las de una magnesioferrita pura.
- 4) Las propiedades magnéticas de las espinelas meteoríticas pueden usarse como trazador de su presencia y concentración, así como herramienta de apoyo a la localización y caracterización de láminas de impacto bien desarrolladas y preservadas.
- 5) El límite K-T está sistemáticamente asociado a la presencia de fases ferromagnéticas de alta coercitividad, principalmente goethita y en algunas secciones también hematites, una fracción importante de las cuales se encuentra en estado superparamagnético.
- 6) En las secciones completas cercanas al cráter de Chicxulub, las fases ferromagnéticas de alta coercitividad aparecen concentradas en capas limoníticas rojizas situadas o bien encima de la capa esferulítica de eyecta terrestres (Blake Nose), o bien por encima del paquete de areniscas de alta energía (El Mimbral y La Lajilla). En los tres casos estas capas están muy cerca de los máximos de abundancia de iridio, aunque ligeramente desacopladas de ellos. Su presencia confiere a estas capas una firma magnética clara que las diferencia del resto de materiales, consistente en valores elevados de susceptibilidad e IRM_{500mT} , valores muy elevados de H_{cr} y valores muy bajos de S_{100mT} .
- 7) En las secciones lejanas al cráter con una lámina de impacto bien preservada también se detectan estas fases de alta coercitividad (goethita y hematites). Son especialmente abundantes en El Kef, donde su

importancia, en términos de señal magnética, es equiparable o incluso superior a la de las espinelas meteoríticas de baja coercitividad. Son relativamente abundantes en Agost, especialmente en las microesférulas de óxidos de hierro, y más escasas, aunque detectables, en Caravaca y Zumaya. En la lámina de impacto de estas cuatro secciones se detectan también pirita y yeso, y en El Kef se detectan además oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos.

- 8) En las secciones marinas más alejadas del cráter, en Nueva Zelanda, donde no se ha encontrado una lámina de impacto bien preservada, no se detecta una firma magnética clara asociada al límite K-T, sino simplemente variaciones de concentración de una mineralogía magnética bastante uniforme. No obstante, en la base de la arcilla del límite K-T de estas secciones se detectan goethita, oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos y pirita. Estos minerales se detectan también en otros horizontes de estas secciones, aunque su abundancia es mayor en la base de la arcilla del límite K-T.
- 9) No existen pruebas concluyentes que discriminen si el origen de las fases de alta coercitividad es meteorítico, habiéndose alterado después diagenéticamente, o bien si es diagenético puro. Estas fases no siempre están acopladas con marcadores de impacto como la abundancia de iridio o la presencia de espinelas.
- 10) También se ha demostrado que las fases de alta coercitividad, dominadas por goethita, no son las portadoras del iridio meteorítico del límite K-T, al menos en las secciones donde se encuentran claramente desacopladas del pico de iridio (Blake Nose, El Mimbral, La Lajilla), en contra de lo que han propuesto algunos autores anteriores.
- 11) Las propiedades magnéticas de la goethita encontrada en el límite K-T no se diferencian de las de otras goethitas formadas en distintos ambientes geológicos.
- 12) Hay evidencias que apuntan a un origen diagenético o de alteración postdeposicional para estas fases de alta coercitividad y sus minerales asociados (oxi-hidróxidos de hierro amorfos/nanocristalinos, pirita, etc.).
- 13) De acuerdo con toda la información disponible hay que concluir que las fases de alta coercitividad no pueden utilizarse como diagnósticas de la presencia de material meteorítico, aunque sí del límite K-T.
- 14) Las evidencias sugieren que pueden utilizarse como indicadores de que se ha producido una removilización de elementos importante durante la diagénesis temprana y/o una precipitación de oxi-hidróxidos de hierro en etapas más tardías de alteración de los materiales.
- 15) En las secciones cercanas al cráter de Chicxulub del noreste de México (La Lajilla, El Mulato, El Peñón, Rancho Nuevo y El Tecolote) la capa esferulítica, formada por material terrestre eyectado por el impacto, presenta también fases de alta coercitividad, fundamentalmente goethita y algo de hematites. Parte de estas fases se encuentra en estado superparamagnético, indicando tamaños de grano muy finos. La presencia de esta goethita (y hematites) se debe probablemente a procesos de alteración postdeposicional y su distribución es irregular, con tendencia a ser más abundante en los contactos de la capa esferulítica con las margas inferiores y con las areniscas superiores. No obstante, su presencia no es del todo general: en la sección de El Mimbral no se detectan estas fases en la capa esferulítica, ni tampoco en la capa esferulítica de Blake Nose.

- 16) Las diferentes vías para estimar la cantidad de hierro meteorítico potencialmente inyectado en el sistema terrestre por el impacto del límite K-T coinciden en señalar que hay varias secciones donde las cantidades observadas de hierro total y de hierro contenido en las fases ferromagnéticas de alta coercitividad del límite K-T son sensiblemente mayores que las explicables por un aporte meteorítico, lo que sugiere que al menos en esas secciones (Blake Nose, El Mimbral, Zumaya, Woodside Creek, Mead Stream) es necesario contar con aportes de hierro no meteoríticos para explicar las observaciones. Este resultado refuerza la necesidad de incluir los escenarios de removilización diagenética como un elemento fundamental para explicar las fases minerales de hierro observadas en el límite K-T.
- 17) La información paleoambiental deducida de la variación estratigráfica de los parámetros magnéticos indica que el periodo de baja producción de carbonatos que siguió al impacto del límite K-T, marcado por valores relativamente elevados de susceptibilidad magnética, duró del orden de 40-100 ka en el Tethys occidental y en la Cuenca Vasco-Cantábrica. Estos intervalos son significativamente más cortos que los propuestos por autores anteriores para secciones pelágicas, lo que sugiere que los ecosistemas hemipelágicos se recuperaron más rápidamente.
- 18) Después de la recuperación post-límite K-T, los sedimentos de las secciones españolas presentan sistemáticamente susceptibilidades menores que durante el Maastrichtiense terminal, debido a un porcentaje mayor de carbonatos en el Daniense basal. Este exceso de carbonatos sugiere la posibilidad de que los ecosistemas marinos, tras recuperarse de la perturbación ocasionada por el impacto del límite K-T, desarrollaran una producción de carbonatos en la zona fótica del océano superior a la del Maastrichtiense terminal.

REFERENCIAS

- ABRAJEVITCH, A., KODAMA, K., 2009. Biochemical vs. detrital mechanism of remanence acquisition in marine carbonates: a lesson from the K-T boundary interval. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 269-277.
- ABRAMOVICH, S., KELLER, G., 2002. High stress late Maastrichtian paleoenvironment: inference from planktonic foraminifera in Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 145-164.
- ACIKALIN, S., VELLEKOOP, J., OCAKOGLU, F., YILMAZ, I.O., SMIT, J., ALTINER, S.O., GEODERIS, S., VONHOF, H., SPEIJER, R.P., WOELDERS, L., FORNACIARI, E., BRINKHUIS, H., 2015. Geochemical and palaeontological characterization of a new K-Pg boundary locality from the Northern branch of the Neo-Tethys: Mudurnu-Göynük Basin, NW Turkey. *Cretaceous Research* 52, 251-267.
- ADATTE, T., STINNESBECK, W., KELLER, G., 1996. Lithostratigraphic and mineralogic correlations of near K/T boundary clastic sediments in northeastern Mexico: implications for origin and nature of deposition. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 211-226.
- ADATTE, T., KELLER, G., STINNESBECK, W., 2002. Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 165-196.
- ADE-HALL, J.M., WILSON, R.L., SMITH, P.J., 1965. The petrology, Curie point and natural magnetizations of basic lavas. *Geophysical Journal International* 9, 323-336.
- ALEGRET, L., THOMAS, E., 2004. Benthic foraminifera and environmental turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Blake Nose (ODP Hole 1049C, Northwestern Atlantic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 208, 59-83.
- ALEGRET, L., THOMAS, E., 2005. Cretaceous/Paleogene boundary bathyal paleoenvironments in the central North Pacific (DSDP Site 465), the Northwestern Atlantic (ODP Site 1049), the Gulf of Mexico and the Tethys: the benthic foraminiferal record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 53-82.
- ALEGRET, L., THOMAS, E., 2009. Food supply to the seafloor in the Pacific Ocean after the Cretaceous/Paleogene boundary event. *Marine Micropaleontology* 73, 105-116.
- ALEGRET, L., ORTIZ, S., 2010. El corte de Zumaya (España): registro de los foraminíferos bentónicos del Paleógeno inferior. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 27, 477-489.
- ALEGRET, L., MOLINA, E., THOMAS, E., 2001a. Benthic foraminifera at the Cretaceous-Tertiary boundary around the Gulf of Mexico. *Geology* 29, 891-894.
- ALEGRET, L., SORIA, A.R., MELÉNDEZ, A., 2001b. Los sedimentos del límite Cretácico/Terciario en El Tecolote (México): evidencias de aloctonía. *Geogaceta* 30, 15-18.
- ALEGRET, L., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., LIESA, C., MELENDEZ, A., MOLINA, E., SORIA, A.R., THOMAS, E., 2002. The Cretaceous/Tertiary boundary: Sedimentology and micropaleontology at El Mulato section, NE Mexico. *Terra Nova* 14, 330-336.
- ALEGRET, L., MOLINA, E., THOMAS, E., 2003. Benthic foraminiferal turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Agost (southeastern Spain): paleoenvironmental inferences. *Marine Micropaleontology* 48, 251-279.
- ALEGRET, L., KAMINSKI, M.A., MOLINA, E., 2004a. Paleoenvironmental recovery after the Cretaceous/Paleogene Boundary crisis: evidence from the marine Bidart section (SW France). *Palaios* 19, 574-586.
- ALEGRET, L., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., MOLINA, E., 2004b. Foraminiferal event-stratigraphy across the Cretaceous/Paleogene boundary. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen* 234, 25-50.
- ALTSCHULER, Z.S., SCHNEPFE, M.M., SILBER, C.C., SIMON, F.O., 1983. Sulfur diagenesis in Everglades peat and origin of pyrite in coal. *Science* 221, 221-227.

- ALVAREZ, L.W., ALVAREZ, W., ASARO, F., MICHEL, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science* 208, 1095-1108.
- ALVAREZ, W., ALVAREZ, L. W., ASARO, F., MICHEL, H.V., 1982. Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction. En *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*, Eds. L.T. Silver y P.H. Schultz, *Geological Society of America Special Paper* 190, 305-315.
- ALVAREZ, W., SMIT, J., LOWRIE, W., ASARO, F., MARGOLIS, S.V., CLAEYS, P., KASTNER, M., HILDEBRAND, A.R., 1992. Proximal impact deposits at the Cretaceous-Tertiary boundary in the Gulf of Mexico: A restudy of DSDP Leg 77 Sites 536 and 540. *Geology* 20, 697-700.
- ALVAREZ, W., CLAEYS, P., KIEFFER, S.W., 1995. Emplacement of K-T boundary shocked quartz from Chicxulub crater. *Science* 269, 930-935.
- ANDERS, E., WOLBACH, W.S., LEWIS, R.S., 1991. Major wildfires at the Cretaceous/Tertiary boundary. En *Global biomass burning*, Ed. J.S. Levine, MIT Press, 485-492.
- ARCHIBALD, J.D., 1996. *Dinosaur extinction and the end of an era. What the fossils say*. Columbia University Press, New York, 237 pp.
- ARCHIBALD, J.D., 2014. What the dinosaur record says about extinction scenarios. En *Volcanism, impacts and mass extinctions: causes and effects*, Ed. G. Keller, A.C. Kerr, *Geological Society of America Special Paper* 505, 213-224.
- ARENILLAS, I., ARZ, J.A., MOLINA, E., 1998. El límite Cretácico/Terciario en Zumaya, Osinaga y Músquiz (Pirineos): control bioestratigráfico y cuantitativo de hiatos con foraminíferos planctónicos. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 11, 127-138.
- ARENILLAS, I., ARZ, J.A., MOLINA, E., DUPUIS, C., 2000. An independent test of planktic foraminiferal turnover across the Cretaceous/Paleogene (K/P) Boundary at El Kef, Tunisia: catastrophic mass extinction and possible survivorship. *Micropaleontology* 46, 31-49.
- ARENILLAS, I., ARZ, J.A., GRAJALES-NISHIMURA, J.M., MURILLO-MUÑETÓN, G., ALVAREZ, W., CAMARGO-ZANOQUERA, A., MOLINA, E., ROSALES-DOMÍNGUEZ, C., 2006. Chicxulub impact event is Cretaceous/Paleogene boundary in age: New micropaleontological evidence. *Earth and Planetary Science Letters* 249, 241-257.
- ARINOBU, T., ISHIWATARI, R., KAIHO, K., LAMOLDA, M.A., 1999. Spike of pyrosynthetic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with an abrupt decrease in $\delta^{13}\text{C}$ of a terrestrial biomarker at the Cretaceous-Tertiary boundary at Caravaca, Spain. *Geology* 27, 723-726.
- ARINOBU, T., ISHIWATARI, R., KAIHO, K., LAMOLDA, M.A., SENO, H., 2005. Abrupt and massive influx of terrestrial biomarkers into the marine environment at the Cretaceous-Tertiary boundary, Caravaca, Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 108-116.
- ARTEMIEVA, N., MORGAN, J., 2009. Modeling the formation of the K-Pg boundary layer. *Icarus* 201, 768-780.
- ARZ, J.A., ARENILLAS, I., MOLINA, E., SEPÚLVEDA, R., 2000. La estabilidad evolutiva de los foraminíferos planctónicos en el Maastrichtiense Superior y su extinción en el límite Cretácico/Terciario de Caravaca, España. *Revista Geológica de Chile* 27, 27-47.
- ARZ, J.A., ARENILLAS, I., SORIA, A.R., ALEGRET, L., GRAJALES-NISHIMURA, J.M., LIESA, C.L., LELENDEZ, A., MOLINA, E., ROSALES, M.C., 2001. Micropaleontology and sedimentology across the Cretaceous-Tertiary boundary at La Ceiba (Mexico): Impact-generated sediment gravity flows. *Journal of South American Earth Sciences* 14, 505-519.
- ARZ, J.A., ALEGRET, L., ARENILLAS, I., 2004. Foraminiferal biostratigraphy and paleoenvironmental reconstruction at the Yaxcopoil-1 drill hole (Chicxulub crater, Yucatán Peninsula). *Meteoritics and Planetary Science* 39, 1099-1111.
- ASKIN, R.A., 1988. The palynological record across the Cretaceous/Tertiary transition on Seymour Island, Antarctica. *Geological Society of America Memoir* 169, 155- 162.

- BAIN, R.J., 1990. Diagenetic, nonevaporative origin for gypsum. *Geology* 18, 447-450.
- BAULUZ, B., PEACOR, D.R., CRAWFORD ELLIOT, W., 2000. Coexisting altered glass and Fe-Ni oxides at the Cretaceous-Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark): direct evidence of meteorite impact. *Earth and Planetary Science Letters* 182, 127-136.
- BAULUZ, B., PEACOR, D.R., HOLLIS, C.J., 2004. TEM study of meteorite impact glass at New Zealand Cretaceous-Tertiary sites: evidence for multiple impacts or differentiation during global circulation?. *Earth and Planetary Science Letters* 219, 209-219.
- BEARD, B.L., JOHNSON, C.M., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 319-357.
- BEERLING, D.J., LOMAX, B.H., ROYER, D.L., UPCHURCH, G.R., JR., KUMP, L.R., 2002. An atmospheric $p\text{CO}_2$ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 7836-7840.
- BELCHER, C.M., COLLINSON, M.E., SWEET, A.R., HILDEBRAND, A.R., SCOTT, A.C., 2011. Fireball passes and nothing burns-The role of thermal radiation in the Cretaceous-Tertiary event: Evidence from the charcoal record in North America. *Geology* 31, 1061-1064.
- BENNING, L.G., WILKIN, R.T., BARNES, H.L., 2000. Reaction pathways in the Fe-S system below 100° C. *Chemical Geology* 167, 25-51.
- BERCZI, S., LUKACS, B., 2003. On total Fe and Mg contents of chondrites. *Geochemical Journal* 37, 79-86.
- BERG, E.L., 1938. Notes on catlinite and the Sioux quartzite. *American Mineralogist* 23, 4, 258-268.
- BERNAOLA, G., BACETA, J.I., PAYROS, A., ORUE-ETXEBARRIA, X., APELLANIZ, E. (eds), 2006. *The Paleocene and Lower Eocene of the Zumaia section (Basque Basin)*. Climate and Biota of the Early Paleogene 2006, Post Conference Field Trip Guidebook, Bilbao, 82 pp.
- BERNER, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology* 51, 359-365.
- BERNER, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 605-615.
- BHANDARI, N., SHUKLA, P., GHEVARIYA, Z.G., SUNDARAM, S.M., 1995. Impact did not trigger Deccan volcanism: Evidence from Anjar K/T boundary intertrappean sediments. *Geophysical Research Letters* 22, 433-436.
- BHANDARI, N., SHUKLA, P., GHEVARIYA, Z.G., SUNDARAM, S.M., 1996. K/T boundary layer in Deccan intertrappeans at Anjar, Kutch. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 417-424.
- BHANDARI, N., VERMA, H.C., UPADHYAY, C., TRIPATHI, A., TRIPATHI, R.P., 2002. Global occurrence of magnetic and superparamagnetic iron phases in Cretaceous-Tertiary boundary clays. En *Catastrophic events and mass extinctions: impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl, K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 201-211.
- BLAND, P.A., CRESSEY, G., MENZIES, O.N., 2006. Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science* 39, 3-16.
- BLONDER, B., ROYER, D.L., JOHNSON, K.R., MILLER, I., ENQUIST, B.J., 2014. Plant ecological strategies shift across the Cretaceous-Paleogene Boundary. *PLOS Biology* 12, 9, e1001949.
- BOHOR, B. F., 1996. A sediment gravity flow hypothesis for siliciclastic units at the K/T boundary, northeastern Mexico. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 183-195.

- BOHOR, B.F., FOORD, E.E., 1987. Magnesioferrite from a nonmarine K-T boundary clay in Wyoming. *Lunar and Planetary Science Conference XVIII*, Contribution 101B, Lunar and Planetary Institute, 16-20 Marzo 1987, Estados Unidos.
- BOHOR, B.F., GLASS, B.P., 1995. Origin and diagenesis of K/T impact spherules: From Haiti to Wyoming and beyond. *Meteoritics* 30, 182-198.
- BOHOR, B.F., FOORD, E.E., GANAPATHY, R., 1986. Magnesioferrite from the Cretaceous-Tertiary boundary, Caravaca, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 81, 57-66.
- BOHOR, B.F., MODRESKI, P.J., FOORD, E.E., 1987a. Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clays: evidence for a global distribution. *Science* 236, 705-709.
- BOHOR, B.F., TRIPLEHORN, D.M., NICHOLS, D.J., MILLARD, H.T., 1987B. Dinosaurs, spherules and the "magic" layer: A new K-T boundary clay site in Wyoming. *Geology* 15, 896-899.
- BOND, D.P.G., WIGNALL, P.B., 2014. Large igneous provinces and mass extinctions: an update. En *Volcanism, impacts and mass extinctions: causes and effects*, Ed. G. Keller, A.C. Kerr, *Geological Society of America Special Paper* 505, 29-55.
- BOTTKE, W.F., VOKROUHLICKÝ, D., NESVORNÝ, D., 2007. An asteroid breakup 160 Myr ago as the probable source of the K/T impactor. *Nature* 449, 48-53.
- BOTTOMLEY, R., GRIEVE, R.A.F., YORK, D., MASAITIS, V., 1997. The age of the Popigai impact event and its relationship to events at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature* 388, 365-368.
- BOUMA, A.H., 1962. *Sedimentology of some flysch deposits*. Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, 168 pp.
- BRALOWER, T.J., PAULL, C.K., LECKIE, R.M., 1998. The Cretaceous-Tertiary boundary cocktail: Chicxulub impact triggers margin collapse and extensive sediment gravity flows. *Geology* 26, 331-334.
- BRINKHUIS, H., BUJAK, J.P., SMIT, J., VERSTEEGH, G.J.M., VISSCHER, H., 1998. Dinoflagellate-based sea surface temperature reconstructions across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 141, 67-83.
- BROOKS, R.R., REEVES, R.D., YANG, X.H., RYAN, D.E., HOLZBECHER, J., COLLEN, J.D., NEALL, V.E., LEE, J., 1984. Elemental anomalies at the Cretaceous-Tertiary boundary, Woodside Creek, New Zealand. *Science* 226, 539-542.
- BROOKS, R.R., HOEK, P.L., REEVES, R.D., WALLACE, R.C., JOHNSTON, J.H., RYAN, D.E., HOLZBECHER, J., COLLEN, J.D., 1985. Weathered spheroids in a Cretaceous/Tertiary boundary shale at Woodside Creek, New Zealand. *Geology* 13, 738-740.
- BROOKS, R.R., STRONG, C.P., LEE, J., ORTH, C.J., GILMORE, J.S., RYAN, D.E., HOLZBECHER, J., 1986a. Stratigraphic occurrence of iridium anomalies at four Cretaceous/Tertiary boundary sites in New Zealand. *Geology* 14, 727-729.
- BROOKS, R.R., HOEK, P.L., REEVES, R.D., STRONG, C.P., 1986b. Geochemical delineation of the Cretaceous/Tertiary boundary in some New Zealand rock sequences. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 29, 1-8.
- BROPHY, G.P., SHERIDAN, M.F., 1965. Sulfate studies IV: the jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *The American Mineralogist* 50, 1595-1607.
- BRUSATTE, S.L., BUTLER, R.J., BARRET, P.M., CARRANO, M.T., EVANS, D.C., LLOYD, G.T., MANNION, P.D., NORELL, M.A., PEPPE, D.J., UPCHURCH, P., WILLIAMSON, T.E., 2014. The extinction of the dinosaurs. *Biological Reviews*, 000-000, doi: 10.1111/brv.12128.
- BUSBY, C.J., YIP, G., BLIKRA, L., RENNE, P., 2002. Coastal landsliding and catastrophic sedimentation triggered by Cretaceous-Tertiary bolide impact: A Pacific margin example? *Geology* 30, 687-690.

- BUURMA, A.J.C., HANDAYANI, I.P., MUFTI, N., BLAKE, G.R., VAN LOODSDRECHT, P.H.M., PALSTRA, T.T.M., 2012. Spin-lattice coupling in iron jarosite. *Journal of Solid State Chemistry* 195, 50-54.
- CAMPBELL, A.J., ZANDA, B., PERRON, C., MEIBOM, A., PETAEV, M.I., 2005. Origin and thermal history of Fe-Ni metal in primitive chondrites. En *Chondrites and the protoplanetary disk*, Eds. A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, *Proceedings of the Astronomical Society of the Pacific Conference Series* 2005.
- CANDE, S.C., KENT, D.V., 1995. Revised calibration of the geomagnetic polarity timescale for the Late Cretaceous and Cenozoic. *Journal of Geophysical Research* 100 (B4), 6093–6095.
- CANFIELD, D.E., 2014. *Oxygen. A four billion year history*. Princeton University Press, Princeton, EEUU, 196 pp.
- CATLIN, G., 1840. Account of a journey to the Côteau des Prairies, with a description of the Red Pipe Stone quarry and Granite boulders found there. *American Journal of Science* 38, 138-146.
- CATLIN, G., 1841. *Letters and Notes on the Manners, Customs and Condition of the North American Indians*. 2 vols., London, Reino Unido. Existe una versión extractada en castellano: *Vida entre los indios*. 2 vols., José J. de Olañeta Editor, 1985, Palma de Mallorca.
- CHACÓN, B., 2002. *Las sucesiones hemipelágicas del final del Cretácico e inicio del Paleógeno en el SE de la Placa Ibérica: Estratigrafía de eventos y evolución de la cuenca*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 452 pp.
- CHACÓN, B., MARTÍN-CHIVELET, J., 2005 a. Subdivisión litoestratigráfica de las series hemipelágicas de edad Coniaciense-Thenetiense en el Prebético Oriental (SE de España). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 18 (1-2), 3-20.
- CHACÓN, B., MARTÍN-CHIVELET, J., 2005 b. Major palaeoenvironmental changes in the Campanian to Palaeocene sequence of Caravaca (Subbetic zone, Spain). *Journal of Iberian Geology* 31, 299-310.
- CHAMLEY, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer Verlag, Berlin, Alemania, 623 pp.
- CHARLSON, R.J., 2000. The coupling of biogeochemical cycles and climate: forcings, feedbacks and responses. En *Earth System Science*, Eds. M.C. Jacobson, R.J. Charlson, H. Rodhe, G.H. Orians, Academic Press, Amsterdam, 439-458.
- CHRISTENSEN, L., FREGERSLEV, S., SIMONSEN, A., THIEDE, J., 1973. Sedimentology and depositional environment of Lower Danian Fish Clay from Stevns Klint, Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 22, 193-212.
- CISOWSKI, S.M., 1988. Magnetic properties of K/T and E/O microspherules: origin by combustion? *Earth and Planetary Science Letters* 88, 193-208.
- CISOWSKI, S.M., 1990. The significance of magnetic spheroids and magnesioferrite occurring in K/T boundary sediments. En *Global catastrophes in Earth history; an interdisciplinary conference on impacts, volcanism and mass mortality*, Eds. V.L. Sharpton y P. Ward, *Geological Society of America Special Paper* 247, 359-365.
- CLAEYS, P., KIESSLING, W., ALVAREZ, W., 2002. Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 55-68.
- CLYMER, A.K., BICE, D.M., MONTANARI, A., 1996. Shocked quartz from the late Eocene: Impact evidence from Massignano, Italy. *Geology* 24, 483-486.
- COCCIONI, R., GALEOTTI, S., 1994. K-T boundary extinction: Geologically instantaneous or gradual event? Evidence from deep sea benthic foraminifera. *Geology* 22, 779-782.
- COCCIONI, R., GALEOTTI, S., 1998. What happened to small benthic foraminifera at the K/T boundary?. *Bulletin de la Société Géologique de France* 169, 271–279.

- COCCIONI, R., FABRUCCI, L., GALEOTTI, S., 1993. Terminal cretaceous deep-water benthic foraminiferal decimation, survivorship and recovery at Caravaca (SE Spain). *Paleopelagos* 3, 3-24.
- COEY, J.M., 2009. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 614 pp.
- COLLINSON, M.E., 1986. Catastrophic vegetation changes. *Nature* 324, 112.
- CONDIE, K.C., 2001. *Mantle plumes and their record in Earth history*. Cambridge University Press, Cambridge, 306 pp.
- CONSOLMAGNO, G.J., BRITT, D.T., MACKE, R.J., 2008. The significance of meteorite density and porosity. *Chemie der Erde* 68, 1-29.
- CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., 2003. *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 664 pp.
- COURTILLOT, V., 1999. *Evolutionary catastrophes: The science of mass extinction*. Cambridge University Press, Cambridge, 173 pp.
- COURTILLOT, V.E., RENNE, P.R., 2003. On the ages of flood basalt events. *Comptes Rendus Geosciences* 335, 113-140.
- COURTILLOT, V., JAEGER, J.J., YANG, Z., FÉRAUD, G., HOFMANN, C., 1996. The influence of continental flood basalts on mass extinctions: Where do we stand?. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 513-525.
- COURTILLOT, V., GALLET, Y., ROCCIA, R., FÉRAUD, G., ROBIN, E., HOFMANN, C., BHANDARI, N., GHEVARIYA, Z.G., 2000. Cosmic markers, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating and paleomagnetism of the KT section in the Anjar area of the Deccan large igneous province. *Earth and Planetary Science Letters* 182, 137-156.
- CRAMPTON, J., LAIRD, M., NICOL, A., TOWNSEND, D., VAN DISSEN, R., 2003. Palinspastic reconstructions of southeastern Marlborough, New Zealand, for mid-Cretaceous-Eocene times. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 153-175.
- DAUPHAS, N., ROUXEL, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25, 515-550.
- DAY, R., FULLER, M., SCHMIDT, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 13, 260-267.
- DE JORGE, E., 1935. El Eoceno en Vizcaya. *Notas y Comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España* 6, 91-101.
- DE RUIG, M.J., SMIT, J., GEEL, T., KOOL, H., 1991. Effects of the Pyrenean collision on the Paleocene stratigraphic evolution of the southern Iberian margin (Southeast Spain). *Geological Society of America Bulletin* 103, 1504-1512.
- DEKKERS, M.J., 1988. *Some rockmagnetic parameters for natural goethite, pyrrhoite and fine-grained hematite*. Ph. D. Thesis, Universidad de Utrecht, 231 pp.
- DEKKERS, M.J., PASSIER, H.F., SCHOONEN, M.A.A., 2000. Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite (Fe_3S_4)- II. High- and low-temperature characteristics. *Geophysical Journal International* 141, 809-819.
- DENNE, R.A., SCOTT, E.D., EICKHOFF, D.P., KAISER, J.S., HILL, R.J., SPAW, J.M., 2013. Massive Cretaceous-Paleogene boundary deposit, deep-water Gulf of Mexico: new evidence for widespread Chicxulub-induced slope failure. *Geology* 41, 983-986.
- D'HONDT, S., 2005. Consequences of the Cretaceous/Paleogene mass extinction for marine ecosystems. *Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics* 36, 295-317.
- D'HONDT, S., KING, J., GIBSON, C., 1996. Oscillatory marine response to the Cretaceous-Tertiary impact. *Geology* 24, 611-614.

- D'HONDT, S., DONAGHAY, P., ZACHOS, J.C., LUTTENBERG, D., LINDIGER, M., 1998. Organic carbon fluxes and ecological recovery from the Cretaceous-Tertiary Mass extinction. *Science* 282, 276-279.
- DONZE, P., MEON, H., 1997. Les extinctions à la limite Crétacé-Tertiaire: disparité entre le domaine marin et le domaine continental révélé par la coupe stratotypique du Kef (nord-ouest de la Tunisie). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 325, 961-966.
- DONZE, P., COLIN, J.P., DAMOTTE, R., OERTLI, H.J., PEYPOUQUET, J.P., SAID, R., 1982. Les ostracodes du Campanien terminal à l'Eocene inférieur de la coupe du Kef, Tunisie Nord-occidentale. *Bulletin du Centre de Recherche, Exploration-Production, Elf-Aquitaine*, 6, 273-335.
- DUCHAFOUR, P., 1987. *Manual de Edafología*. Masson S.A., Barcelona, 214 pp.
- DUNLOP, D.J., 2002. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc): 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research* 107 (B3), EPM 4-1–EPM 4-22.
- DUNLOP, D.J., ÖZDEMİR, Ö., 1997. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press, Cambridge, 573 pp.
- DUNLOP, D.J., KLETETSCHKA, G., 2001. Multidomain hematite: a source of planetary magnetic anomalies? *Geophysical Research Letters* 28, 3345-3348.
- DURAND-DELGA, M., MAGNÉ, J., 1958. Données stratigraphiques et micropaléontologiques sur le Nummulitique de l'est des Cordillères Bétiques (Espagne). *Rev. Micropaléontologie* 1, 155-175.
- EARTH IMPACT DATABASE, 2015. <http://www.passc.net/EarthImpactDatabase/index.html>, Planetary and Space Science Centre, University of New Brunswick, Canada (último acceso 25/02/2015).
- EBEL, D.S., GROSSMAN, L., 2005. Spinel-bearing spherules condensed from the Chicxulub impact-vapor plume. *Geology* 33, 293-296.
- EGLI, R., 2004a. Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves, 1. Unmixing natural sediments. *Studia Geophysica et Geodaetica* 48, 391-446.
- EGLI, R., 2004b. Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves, 2. Fundamental properties of coercivity distributions. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 851-867.
- EGLI, R., 2005. *User's guide to the MAG-MIX, magnetic unmixing software packet, Release 1, April 2005*. <http://dourbes.meteo.be/aarch.net/magmix.man.pdf> (último acceso 25/02/2015).
- ELLIOTT, W.C., 1993. Origin of the Mg-smectite at the Cretaceous/Tertiary (K/T) boundary at Stevns Klint, Denmark. *Clays and Clay Minerals* 41, 442-452.
- ELLIOTT, W.C., ARONSON, J.L., MILLARD Jr., H.T., GIERLOVSKI-KORDESH, E., 1989. The origin of the clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary in Denmark. *Geological Society of America Bulletin* 101, 702-710.
- ELLWOOD, B.B., MACDONALD, W.D., WHEELER, C., BENOIST, S.L., 2003 a. The K-T boundary in Oman: identified using magnetic susceptibility field measurements with geochemical confirmation. *Earth and Planetary Science Letters* 206, 529-540.
- ELLWOOD, B.B., BENOIST, S.L., EL HASSANI, A., WHEELER, C., CRICK, R.E., 2003 b. Impact ejecta layer from the Mid-Devonian: Possible connection to global mass extinctions. *Science* 300, 1734-1737.
- EVANS, N.J., CHAI, C.F., 1997. The distribution and geochemistry of platinum-group elements as event markers in the Phanerozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 373-390.
- EVANS, M.E., HELLER, F., 2003. *Environmental magnetism*. Academic Press, San Diego, 299 pp.

- FABIAN, K., SHCHERBAKOZ, V.P., MCENROE, S.A., 2013. Measuring the Curie temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 947–961.
- FABRIS, J.D., COEY, J.M.D., QI, Q., MUSSEL, W.N., 1995. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite. *American Mineralogist* 80, 664–669.
- FAGEL, N., 2007. Chapter Four: Clay minerals, deep circulation and climate. En *Developments in marine geology Volume 1: Proxies in Late Cenozoic Paleooceanography*, Eds. C. Hillaire-Marcel y A. De Vernal, Elsevier, 843 pp.
- FASTOVSKY, D.E., SHEEHAN, P.M., 2005. The extinction of the dinosaurs in North America. *GSA Today* 15, 4–10.
- FARLEY, K.A., MONTANARI, A., SHOEMAKER, E.M., SHOEMAKER, C.S., 1998. Geochemical evidence for a comet shower in the Late Eocene. *Science* 280, 1250–1253.
- FÉRNANDEZ-MARRÓN, M.T., LÓPEZ-MARTÍNEZ, N., FONOLLÁ-OCETE, J.F., VALLE-HERNÁNDEZ, M.F., 2004. The palynological record across the Cretaceous-Tertiary boundary in differing palaeogeographical settings from the southern Pyrenees, Spain. En *The palynology and micropalaeontology of boundaries*, Eds. A. B. Beaudoin & M. J. Head, *Geological Society, London, Special Publication* 230, 243–255.
- FERROW, E., VAJDA, V., KOCH, C.B., PEUCKER-EHRENBRINK, B., WILLUMSEN, P.S., 2011a. Multiproxy analysis of a new terrestrial and a marine Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary site from New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 657–672.
- FERROW, E., VAJDA, V., KOCH, C.B., PEUCKER-EHRENBRINK, B., WILLUMSEN, P.S., 2011b. Erratum to “Multiproxy analysis of a new terrestrial and a marine Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary site from New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 657–672”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6725, doi: 10.1016/j.gca.2011.08.017.
- FIRESTONE, R.B., WEST, A., KENNETT, J.P., BECKER, L., BUNCH, T.E., REVAY, Z.S., SCHULTZ, P.H., BELGYA, T., KENNETT, D.J., ERLANDSON, J.M., DICKENSON, O.J., GOODYEAR, A.C., HARRIS, R.S., HOWARD, G.A., KLOOSTERMAN, J.B., LECHLER, P., MAYEWSKI, P.A., MONTGOMERY, J., POREDA, R., DARRAH, T., QUE HEE, S.S., SMITH, A.R., STICH, A., TOPPING, W., WITKE, J.H., WOLBACH, W.S., 2007. Evidence for an extraterrestrial impact 12900 years ago that contributed to the megafaunal extinctions and the Younger Dryas cooling. *PNAS* 104, 16016–16021.
- FREDIKSSON, K., KERRIDGE, J.F., 1988. Carbonates and sulfates in CI chondrites: formation by aqueous activity on the parent body. *Meteoritics* 23, 35–44.
- FREI, R., FREI, K.M., 2002. A multi-isotopic and trace element investigation of the Cretaceous-Tertiary boundary layer at Stevns Klint, Denmark- Inferences for the origin and nature of siderophile and lithophile element geochemical anomalies. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 691–708.
- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B., MAYNARD, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075–1090.
- FROST, R.L., WILLS, R.A., WEIER, M.L., MARTENS, W., 2005. Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium, and lead. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82, 115–118.
- GALEOTTI, S., BRINKHUIS, H., HUBER, M., 2004. Records of post-Cretaceous-Tertiary boundary millennial-scale cooling from the western Tethys: A smoking gun for the impact-winter hypothesis? *Geology* 32, 529–532.
- GANAPATHY, R., 1980. A major meteorite impact on the Earth 65 million years ago: Evidence from the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science* 209, 921–923.
- GARDIN, S., MONECHI, S., 1998. Palaeoecological change in middle to low latitude calcareous nannoplankton at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Bulletin de la Société Géologique de France* 169, 709–723.
- GAVIN, P., CHEVRIER, V., 2007. Thermal alteration of nontronite and montmorillonite: Implications for the martian Surface. *Icarus* 208, 721–734.

- GAVIN, P., CHEVRIER, V., ROCHETTE, P., 2007. Thermally transformed nontronite as a component of the red dust layer on Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII*, Abstract 2295 (CD-ROM).
- GAYRAUD, J., ROBIN, E., ROCCHIA, R., FROGET, L., 1996. Formation conditions of oxidized Ni-rich spinel and their relevance to the K/T boundary event. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 425-443.
- GENDLER, T.S., SHCHERBAKOV, V.P., DEKKERS, M.J., GAPEEV, A.K., GRIBOV, S.K., MCCLELLAND, E., 2005. The lepidocrocite-maghemite-haematite reaction chain-I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability. *Geophysical Journal International* 160, 815-832.
- GIUSBERTI, L., RIO, D., AGNINI, C., BACKMAN, J., FORNACIARI, E., TATEO, F., ODDONE, M., 2007. Mode and Tempo of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in an expanded section from the Venetian Pre-Alps. *Geological Society of America Bulletin* 119, 391-412.
- GLASS, B.P., BURNS, C.A., 1987. Late Eocene crystal-bearing spherules: two layers or one? *Meteoritics* 22, 265-279.
- GLASS, B.P., BURNS, C.A., 1988. Microkrystites: A new term for impact-produced glassy spherules containing primary crystallites. *Proceedings of the 18th Lunar and Planetary Science Conference* (LPSC18), 455-458.
- GLASS, B.P., KOEBERL, C., 1999. Ocean Drilling Project Hole 689B spherules and upper Eocene microtektite and clinopyroxene-bearing spherule strewn fields. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 197-208.
- GLASS, B.P., SIMONSON, B.M., 2013. *Distal impact ejecta layers. A record of large impacts in sedimentary deposits*. Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 716 pp.
- GLASS, B.P., BURNS, C.A., CROSBIE, J.R., DUBOIS D.L., 1985. Late Eocene North American microtektites and clinopyroxene-bearing spherules. *Proceedings of the 16th Lunar and Planetary Science Conference*, 175-196.
- GLASS, B.P., KOEBERL, C., BLUM, J.D., MCHUGH, C.M.C., 1998. Upper Eocene tektite and impact ejecta layer on the continental slope off New Jersey. *Meteoritics and Planetary Science* 33, 229-241.
- GLENN, W., 1994. *The mass extinction debate: How science works in a crisis*. Stanford University Press, Standford, 371 pp.
- GLENN, W., 1996. Observations on the mass extinction debates. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 39-54.
- GODERIS, S., TAGLE, R., BELZA, J., SMIT, J., MONTANARI, A., VANHAECKE, F., ERZINGER, J., CLAEYS, P., 2013. Reevaluation of siderophile element abundances and ratios across the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary: implications for the nature of the projectile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, 417-446.
- GOLDBERG, E.D., HODGE, V., KAY, P., STALLARD, M., KOIDE, M., 1986. Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. *Applied Geochemistry* 1, 227-232.
- GÓMEZ DE LLARENA, J., 1946. Revisión de algunos datos paleontológicos del Flysch cretáceo y nummulítico de España. *Not. Com. Instituto Geológico y Minero de España* 15, 109-1665.
- GÓMEZ DE LLARENA, J., 1954. *Observaciones geológicas en el Flysch Cretácico-Nummulítico de Guipúzcoa I*. Monografía del Instituto Lucas Mallada de Investigaciones Geológicas 13, 98 pp.
- GÓMEZ DE LLARENA, J., 1956. *Observaciones geológicas en el Flysch Cretácico-Nummulítico de Guipúzcoa II*. Monografía del Instituto Lucas Mallada de Investigaciones Geológicas 15, 47 pp.
- GOOLAERTS, S., KENNEDY, W.J., DUPUIS, C., STEURBAUT, E., 2004. Terminal Maastrichtian ammonites from the Cretaceous-Paleogene Global Stratotype Section and Point, El Kef, Tunisia. *Cretaceous Research* 25, 313-328.

- GRADSTEIN, F.M., OGG, J.G., SCHMITZ, M.D., OGG, G. (eds.), 2012. *The geologic time scale 2012*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1144 pp.
- GRISCOM, D.L., BELTRÁN-LÓPEZ, V., MERZBACHER, C.I., BOLDEN, E., 1999. Electron spin resonance of 65-million-year-old glasses and rocks from the Cretaceous-Tertiary boundary. *Journal of Non-Crystalline Solids* 253, 1-22.
- GROOT, J.J., DE JONGE, R.B.G., LANGEREIS, C.G., TEN KATE, W.G.H.Z., SMIT, J., 1989. Magnetostratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (Spain). *Earth and Planetary Science Letters* 94, 385-397.
- GULICK, S.P.S., CHRISTESON, G.L., BARTON, P.J., GRIEVE, R.A.F., MORGAN, J.V., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 2013. Geophysical characterization of the Chicxulub impact crater. *Reviews of Geophysics* 51, 31-52, 2012RG000413.
- GUNDERSEN, J.N., 1991. The mineralogical characterization of catlinite from its sole provenance. En *Pipestone National Monument, Minnesota. Research/Resource Management Report MWR 17*. National Park Service, Midwest Region, Lincoln, Nebraska, EEUU.
- HAESE, R.R., PETERMANN, H., DITTERT, L., SCHULZ, H.D., 1998. The early diagenesis of iron in pelagic sediments: a multidisciplinary approach. *Earth and Planetary Science Letters* 157, 233-248.
- HALLAM, A., 1983. *Great geological controversies*. Oxford University Press. Traducción al español: *Grandes controversias geológicas*. Editorial Labor, SA, 1993, 180 pp.
- HALLAM, A., WIGNALL, P.B., 1997. *Mass extinctions and their aftermath*. Oxford University Press, Oxford, 320 pp.
- HANSEN, H.J., GWOZDZ, R., RASMUSSEN, K.L., 1988. High-resolution trace element chemistry across the Cretaceous-Tertiary boundary in Denmark. *Revista Española de Paleontología, nº extraordinario "Paleontology and evolution: Extinction events"*, 21-29.
- HARDING, S.P., 1999. Food web complexity enhances community stability and climate regulation in a geophysiological model. *Tellus Ser. B*, 51, 815-829.
- HARDING, S.P., 2004. Food web complexity enhances ecological and climatic stability in a Gaian ecosystem model. En *Scientists debate Gaia*, Eds. S.H. Schneider, J.R. Miller, E. Crist, P.J. Boston, The MIT Press, Cambridge, EEUU, 255-266.
- HARDING, S.P., 2010. Gaia and biodiversity. En *Gaia in turmoil*, Eds. E. Crist, H.B. Rinker, The MIT Press, Cambridge, EEUU, 107-124.
- HARRISON, R.J., PUTNIS, A., 1995. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Saturation magnetization and cation distributions. *American Mineralogist* 80, 213-221.
- HARRISON, R.J., PUTNIS, A., 1996. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities and cation ordering. *American Mineralogist* 81, 375-384.
- HARRISON, R.J., PUTNIS, A., 1997. Interaction between exsolution microstructures and magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution. *American Mineralogist* 82, 131-142.
- HARRISON, R.J., PUTNIS, A., 1999. The magnetic properties and crystal chemistry of oxide spinel solid solutions. *Surveys in Geophysics* 19, 461-520.
- HAY, W.W., DECONTO, R., WOLD, C.N., WILSON, K.M., VOIGT, S., SCHULZ, M., WOLD-ROSSBY, A., DULLO, W.C., RONO, A.B., BALUKHOVSKY, A.N., SOEDING, E., 1999. Alternative global Cretaceous paleogeography. En *The Evolution of Cretaceous Ocean/Climate Systems*, Eds. E. Barrera y C. Johnson, *Geological Society of America Special Paper* 332, 1-47.
- HERM, D., 1963. Mikropaleontologisch-Stratigraphische Untersuchungen im Kreide Flysch zwischen Deva und Zumaya (Prov Guipúzcoa, Nord Spanien). *Zt. Dtsh. Geol. Ges.* 115 (1), 277-348.

- HESLOP, D., DEKKERS, M.J., KRUIVER, P.P., VAN OORSCHOT, I.H.M., 2002. Analysis of isothermal remanent magnetisation acquisition curves using the expectation-maximisation algorithm. *Geophysical Journal International* 148, 58-64.
- HESSE, P., STOLZ, J.F., 1999. Bacterial magnetite and the Quaternary climate record. En *Quaternary climates, environments and magnetism*, Eds. B.A. Maher y R. Thompson, Cambridge University Press, Cambridge, 163-198..
- HESSE, R., SCHACHT, U., 2011. Early diagenesis of deep-sea sediments. En *Deep-sea sediments*, Eds. H. Hüneke, T. Mudler, *Developments in Sedimentology* 63, Elsevier, Amsterdam, 557-713.
- HEYMANN, D., CHIBANTE, L.P.F., BROOKS, R.R., WOLBACH, W.S., SMALLEY, R.E., 1994. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer. *Science* 265, 645-647.
- HEYMANN, D., CHIBANTE, L.P.F., BROOKS, R.R., WOLBACH, W.S., SMIT, J., KOROCHANTSEV, A., NAZAROV, M.A., SMALLEY, R.E., 1996. Fullerenes of possible wildfire origin in Cretaceous-Tertiary boundary sediments. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky, S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 453-464.
- HILDEBRAND, A.R., BOYNTON, W.V., 1990. Proximal Cretaceous-Tertiary boundary impact deposits in the Caribbean. *Science* 248, 843-847.
- HILDEBRAND, A.R., PENFIELD, G.T., KRING, D.A., PILKINGTON, M., CAMARGO, A., JACOBSEN, S.B., BOYNTON, W.V., 1991. Chicxulub crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology* 19, 867-871.
- HILLEBRANDT, A. von, 1965. Foraminiferen-Stratigraphie im Alttertiär von Zumaya (Prov Guipúzcoa, NW Spanien) und ein Vergleich mit anderen Tethys-Gebieten. *Bayer Akad. Wiss., Math.-Nat. Kl. Abh.* 123, 1-62.
- HIRT, A.M., BANIN, A., GEHRING, A.U., 1993. Thermal generation of ferromagnetic minerals from iron-enriched smectites. *Geophysical Journal International* 115, 1161-1168.
- HOARE, I.C., HURST, H.J., STUART, W.I., WHITE, T.J., 1988. Thermal decomposition of pyrite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1(84), 3071-3077.
- HOAREAU, G., MONNIN, C., ODONNE, F., 2011. The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database. *Marine Geology* 279, 87-97.
- HOFMANN, C., FERAUD, G., COURTILLOT, V., 2000. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineral separates and whole rocks from the western Ghats lava pile: further constraints on duration and age of the Deccan Traps. *Earth and Planetary Science Letters* 180, 13-27.
- HOLLANDER, D.J., MCKENZIE, J.A., HSÜ, K.J., 1993. Carbon isotope evidence for unusual plankton blooms and fluctuations of surface water CO_2 in "Strangelove Ocean" after terminal Cretaceous event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 104, 229-237.
- HOLLIS, C.J., 1993. Latest Cretaceous to late Paleocene radiolarian biostratigraphy: A new zonation from the New Zealand region. *Marine Micropaleontology* 21, 295-327.
- HOLLIS, C.J., 2003. The Cretaceous/Tertiary boundary event in New Zealand: profiling mass extinction. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 307-321.
- HOLLIS, C.J., STRONG, C.P., 2003. Biostratigraphic review of the Cretaceous/Tertiary boundary transition, mid-Waipara River section, North Canterbury, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 243-253.
- HOLLIS, C.J., RODGERS, K.A., PARKER, R.J., 1995. Siliceous plankton bloom in the earliest Tertiary of Marlborough, New Zealand. *Geology* 23, 835-838.

- HOLLIS, C.P., FIELD, B.D., RAINE, J.I., RODGERS, K.A., ROGERS, K.M., STRONG, C.P., VAJDA, V., 2002. K/T boundary asteroid impact caused prolonged disruption to New Zealand's terrestrial and oceanic ecosystems. *First International Paleontological Congress*, 6-10 July, Sidney, Australia.
- HOLLIS, C.J., STRONG, C.P., RODGERS, K.A., ROGERS, K.M., 2003a. Paleoenvironmental changes across the Cretaceous/Tertiary boundary at Flaxbourne River and Woodside Creek, eastern Marlborough, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 177-197.
- HOLLIS, C.J., FIELD, B.D., ROGERS, K.M., STRONG, C.P., 2003b. Stratigraphic, paleontological and geochemical data from Upper Cretaceous and Lower Paleocene strata in southeastern Marlborough, New Zealand. *Institute of Geological and Nuclear Sciences science report 2003/09*, 64 pp.
- HOLLIS, C.J., RODGERS, K.A., STRONG, C.P., FIELD, B.D., ROGERS, K.M., 2003c. Paleoenvironmental changes across the Cretaceous/Tertiary boundary in the northern Clarence valley, southeastern Marlborough, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 209-234.
- HOUGH, R.M., GILMOUR, I., PILLINGER, C.T., LANGENHORST, F., MONTANARI, A., 1997. Diamonds from the iridium-rich K-T boundary layer at Arroyo el Mimbral, Tamaulipas, Mexico. *Geology* 25, 1019-1022.
- HOUNSLOW, M.W., MAHER, B.A., 1999. Laboratory procedures for quantitative extraction and analysis of magnetic minerals from sediments. En *Environmental magnetism, a practical guide*, Eds. J. Walden, F. Oldfield, J. Smith, *Quaternary Research Association Technical Guide No. 6*, 139-164.
- HSÜ, K.J., MCKENZIE, J.A., 1985. A "Strangelove" ocean in the earliest Tertiary. En *The carbon cycle and atmospheric CO₂ : Natural variations Archean to Present*, Eds. E.T. Sundquist & W.S. Broecker, *Am. Geophys. Monogr.* 32, 487-492.
- HSÜ, K.J., MCKENZIE, J.A., 1990. Carbon-isotope anomalies at era boundaries; Global catastrophes and their ultimate cause. En *Global catastrophes in Earth history; An interdisciplinary conference on impacts, volcanism and mass mortality*, Eds. V.L. Sharpton y P.D. Ward, *Geological Society of America Special Paper* 247, 61-70.
- HUBER, B.T., MACLEOD, K., NORRIS, R.D., 2002. Abrupt extinction and subsequent reworking of Cretaceous planktonic foraminifera across the Cretaceous-Tertiary boundary: evidence from the subtropical North Atlantic. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 277-289.
- HULL, P.M., FRANKS, P.J.S., NORRIS, R.D., 2011. Mechanisms and models of iridium anomaly shape across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Earth and Planetary Science Letters* 301, 98-106.
- HUNT, C.P., MOSKOWITZ, B.M., BANERJEE, S.K., 1995. Magnetic properties of rocks and minerals. En *Rock physics and phase relations. A handbook of physical constants*, AGU Reference Shelf 3, American Geophysical Union, 189-204.
- IVANOV, B.A., 2005. Numerical modelling of the largest terrestrial meteorite craters. *Solar System Research* 39, 381-409.
- IZETT, G.A., 1987. Authigenic spherules in K-T boundary sediments at Caravaca, Spain, and Raton Basin, Colorado and New Mexico, may not be impact derived. *Geological Society of America Bulletin* 99, 78-86.
- JABLONSKI, D., 1994. Extinctions in the fossil record. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, B344, 11-17.
- JACKSON, C.T., 1839. Catlinite or Indian Pipe Stone. *American Journal of Science* 35, 388.
- JAROSEWITCH, E. 1971. Chemical analysis of the Murchison meteorite. *Meteoritics* 6, 49-52.
- JASONOV, P.G., NOURGALIEV, D.K., BUROV, B.V., HELLER, F., 1998. A modernized coercivity spectrometer. *Geologica Carpathica* 49, 224-225.
- JOHN, C.M., BANERJEE, N.R., LONGSTAFFE, F.J., SICA, C., LAW, K.R., ZACHOS, J.C., 2012. Clay assemblage and oxygen isotopic constraints on the weathering response to the Paleocene-Eocene thermal maximum, east coast of North America. *Geology* 40, 591-594.

- JOHNSON, K.R., 1993. Extinction at the antipodes. *Nature* 366, 511-512.
- JOHNSON, K.R., ELLIS, B., 2002. A tropical rainforest in Colorado 1.4 million years after the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* 296, 2379-2383.
- JOHNSON, C.M., BEARD, B.L., RODEN, E., NEWMAN, D.K., NEALSON, K.H., 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 359-408.
- JOLLEY, D., GILMOUR, I., GUROV, E., KELLEY, S., WATSON, J., 2010. Two large meteorite impacts at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Geology* 38, 835-838.
- KAIHO, K., LAMOLDA, M.A., 1999. Catastrophic extinction of planktonic foraminifera at the Cretaceous/Tertiary boundary evidenced by stable isotopes and foraminiferal abundances at Caravaca, Spain. *Geology* 27, 355-358.
- KAIHO, K., KAJIWARA, Y., TAZAKI, K., UESHIMA, M., TAKEDA, N., KAWAHATA, H., ARINOBU, T., ISHIWATARI, R., HIRAI, A., 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: their decrease, subsequent warming and recovery. *Paleoceanography* 14, 511-524.
- KAJIWARA, Y., KAIHO, K., 1992. Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 99, 151-162.
- KARLIN, R., LYLE, M., HEATH, G.R., 1987. Authigenic magnetite formation in suboxic marine sediments. *Nature* 326, 490-493.
- KAROUI-YAAKOUB, N., ZAGHBIB-TURKI, D., KELLER, G., 2002. The Cretaceous-Tertiary (K-T) mass extinction in planktic foraminifera at Elles and El Melah, Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 233-255.
- KASTNER, M., ASARO, F., MICHEL, H.V., ALVAREZ, W., ALVAREZ, L.W., 1984. The precursor of the Cretaceous-Tertiary boundary clays at Stevns Klint, Denmark, and DSDP Hole 465A. *Science* 226, 137-143.
- KELLER, G., 1988. Biotic turnover in benthic foraminifera across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 66, 153-171.
- KELLER, G., 1997. Analysis of El Kef blind test I. *Marine Micropaleontology* 29, 65-103.
- KELLER, G., 2014. Deccan volcanism, the Chicxulub impact and the end-Cretaceous mass extinction: Coincidence? Cause and effect?. En *Volcanism, impacts and mass extinctions: causes and effects*, Eds. G. Keller, A.C. Kerr, *Geological Society of America Special Paper* 505, 57-89.
- KELLER, G., LINDINGER, M., 1989. Stable isotope, TOC and CaCO₃ record across the Cretaceous-Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 73, 243-265.
- KELLER, G., STINNESBECK, W., LÓPEZ-OLIVA, J.G., 1994a. Age, deposition and biotic effects of the Cretaceous/Tertiary boundary event at Mimbral, NE Mexico. *Palaios* 9, 144-157.
- KELLER, G., STINNESBECK, W., ADATTE, T., MACLEOD, N., LOWE, D.R., 1994b. Field guide to Cretaceous-Tertiary boundary sections in northeastern Mexico. *Lunar and Planetary Institute Contribution No. 827*, 110 pp.
- KELLER, G., LI, L., MACLEOD, N., 1995. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 119, 221-254.
- KELLER, G., LÓPEZ-OLIVA, J.G., STINNESBECK, W., ADATTE, T., 1997. Age, stratigraphy and deposition of near K/T siliciclastic deposits in Mexico: relation to bolide impact?. *Geological Society of America Bulletin* 109, 410-428.
- KELLER, G., ADATTE, T., STINNESBECK, W., REBOLLEDO-VIEYRA, M., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., KRAMAR, U., STÜBEN, D., 2004. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *PNAS* 101, 3753-3758.

- KELLY, D.C., ZACHOS, J.C., BRALOWER, T.J., SCHELLENBERG, S.A., 2005. Enhanced terrestrial weathering/runoff and surface ocean carbonate production during the recovery stages of the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Paleoceanography* 20, PA4023, doi:10.1029/2005PA00113.
- KENDALL, B., ANBAR, A.D., KAPPLER, A., KONHAUSER, K.O., 2012. The global Iron cycle. En *Fundamentals of Geobiology*, Eds. A.H. Knoll, D.E. Canfield, K.O. Konhauser, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Reino Unido, 65-92.
- KENT, D.V., CRAMER, B.S., LANCI, L., WANG, D., WRIGHT, J.D., VAN DER VOO, R., 2003. A case for a comet impact trigger for the Paleocene/Eocene thermal maximum and carbon isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 13-26.
- KING, P.R., NAISH, T.R., BROWNE, G.H., FIELD, B.D., EDBROOKE, S.W., 1999. Cretaceous to Recent sedimentary patterns in New Zealand. *Institute of Geological and Nuclear Sciences Folio Series* 1, 35 pp.
- KLAUS, A., NORRIS, R.D., KROON, D., SMIT, J., 2000. Impact-induced mass wasting at the K-T boundary: Blake Nose, western North Atlantic. *Geology* 28, 319-322.
- KLETETSCHKA, G., WASILEWSKI, P.J., TAYLOR, P.T., 2000. Unique thermoremanent magnetization of multidomain sized hematite: implications for magnetic anomalies. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 469-479.
- KLETETSCHKA, G., WASILEWSKI, P.J., OCAMPO, A., POPE, K., 2001. Magnetic properties of the ejecta blanket from the Chicxulub impact crater: analog for robotic exploration of similar deposits on Mars. *American Geophysical Union Spring Meeting*, Boston, Massachusetts, Estados Unidos, Abstract #P32A-07.
- KNOLL, A.H., CANFIELD, D.E., KONHAUSER, K.O. (editores), 2012. *Fundamentals of Geobiology*. Wiley-Blackwell, Reino Unido, 443 pp.
- KODAMA, K.P., HINNOV, L.A., 2015. *Rock magnetic cyclostratigraphy*. Wiley Blackwell, Oxford, Reino Unido, 165 pp.
- KOEBERL, C., POAG, C.W., REIMOLD, W.U., BRANDT, D., 1996. Impact origin of the Chesapeake Bay structure and the source of the North American tektites. *Science* 271, 1263-1266.
- KONHAUSER, K., 2007. *Introduction to geomicrobiology*. Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido, 425 pp.
- KRING, D.A., 2007. The Chicxulub impact event and its environmental consequences at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 255, 4-21.
- KRING, D.A., BOYNTON, W.V., 1992. Petrogenesis of an augite-bearing melt rock in the Chicxulub structure and its relationship to K/T impact spherules in Haiti. *Nature* 358, 141-144.
- KROGH, T.E., KAMO, S.L., SHARPTON, V.L., MARIN, L.E., HILDEBRAND, A.R., 1993. U-Pb ages of single shocked zircons linking distal K/T ejecta to the Chicxulub crater. *Nature* 366, 731-734.
- KRS, M., NOVAK, F., KRISOVA, M., PRUNER, P., KOUKLIKOVA, L., JANSKA, J., 1992. Magnetic properties and metastability of greigite-spythite mineralization in brown-coal basins of the Krusne hory Piedmont, Bohemia. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 70, 273-287.
- KRUIVER, P.P., DEKKERS, M.J., HESLOP, D., 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetization. *Earth and Planetary Science Letters* 189, 269-276.
- KUHNT, W., KAMINSKI, M.A., 1993. Changes in the community structure of deep water agglutinated foraminifers across the K/T boundary in the Basque Basin (Northern Spain). *Revista Española de Micropaleontología* 25, 57-92.
- KUHNT, W., KAMINSKI, M.A., 1997. Cenomanian to Lower Eocene deep-water agglutinated Foraminifera from the Zumaya Section, Northern Spain. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 67, 257-270.
- KUSLYS, M., KRÄHENBÜHL, U., 1983. Noble metals in Cretaceous/Tertiary sediments from El Kef. *Radiochimica Acta* 34, 139-141.

- KYTE, F.T., 1998. A meteorite from the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 396, 237-239.
- KYTE, F.T., 2002. Tracers of the extraterrestrial component in sediments and inferences for Earth's accretion history. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 21-38.
- KYTE, F.T., SMIT, J., 1986. Regional variations in spinel compositions: an important key to the Cretaceous/Tertiary event. *Geology* 14, 485-487.
- KYTE, F.T., BOHOR, B.F., 1995. Nickel-rich magnesiowüstite in Cretaceous/Tertiary boundary spherules crystallized from ultramafic, refractory silicate liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4967-4974.
- KYTE, F.T., BOSTWICK, J.A., 1995. Magnesioferrite spinel in Cretaceous/Tertiary boundary sediments of the Pacific basin: Remnants of hot, early ejecta from the Chicxulub impact? *Earth and Planetary Science Letters* 132, 113-127.
- KYTE, F.T., ZHOU, Z., WASSON, J.T., 1980. Siderophile-enriched sediments from the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 288, 651-656.
- KYTE, F.T., SMIT, J., WASSON, J.T., 1985. Siderophile interelement variations in the Cretaceous-Tertiary boundary sediments from Caravaca, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 183-195.
- LAMOLDA, M.A., GOROSTIDI, A., 1992. Nannofossil stratigraphic record in Upper Maastrichtian-lowermost Danian at Zumaya (Northern Spain). *Memorie di Scienze Geologiche* 43, 149-161.
- LAMOLDA, M.A., ORUE-ETXEBARRIA, X., PROTO-DECIMA, F., 1983. The Cretaceous-Tertiary Boundary in Sopelana (Biscay, Basque Country). *Zitteliana* 10, 663-670.
- LAMOLDA, M.A., MATHEY, B., WIEDMANN, J., 1988. Field-Guide excursion to the Cretaceous-Tertiary boundary section at Zumaya (Northern Spain). *Revista Española de Paleontología, nº extraordinario "Palaeontology and Evolution: Extinction Events"*, 141-145.
- LAMOLDA, M.A., MELINTE, M.C., KAIHO, K., 2005. Nannofloral extinction and survivorship across the K/T boundary at Caravaca, southeastern Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 27-52.
- LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M., 1980. *Course of Theoretical Physics Vol. 5: Statistical Physics*. Butterworth-Heinemann, Oxford, Reino Unido, 3ª edición, 544 pp.
- LARRASOÑÁ, J.C., ROBERTS, A.P., STONER, J.S., RICHTER, C., WEHAUSEN, R., 2003. A new proxy for bottom-water ventilation in the eastern Mediterranean based on diagenetically controlled magnetic properties of sapropel-bearing sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 221-242.
- LARRASOÑÁ, J.C., ROBERTS, A.P., HAYES, A., WEHAUSEN, R., ROHLING, E.J., 2006. Detecting missing beats in the Mediterranean climate rhythm from magnetic identification of oxidized sapropels (Ocean Drilling Program Leg 160). *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 156, 283-293.
- LASTER, H., TUCKER, W.H., TERRY, K.D., 1968. Cosmic rays from nearby supernovae: Biological effects. *Science* 160, 1138-1139.
- LAUBENFELS, M.W., 1956. Dinosaur extinction: One more hypothesis. *Journal of Paleontology* 30, 207-218.
- LAWTON, T.F., SHIPLEY, K.W., ASCHOFF, J.L., GILES, K.A., VEGA, F.J., 2005. Basinward transport of Chicxulub ejecta by tsunami-induced backflow, La Popa basin, northeastern Mexico, and its implications for distribution of impact-related deposits flanking the Gulf of Mexico. *Geology* 33, 81-84.
- LECLERC, J., 1971. *Etude géologique du massif du Maigmó et de ses abords*. Tesis doctoral, Géologie Structural, 96-100.
- LENTON, T.M., 1998. Gaia and natural selection. *Nature* 394, 439-447.

- LENTON, T.M., 2002. Testing Gaia: the effect of life on Earth's habitability and regulation. *Climatic Change* 52, 409-422.
- LESLIE, B.W., HAMMOND, D.E., BERELSON, W.M., LUND, S.P., 1990. Diagenesis in anoxic sediments from the California continental borderland and its influence on iron, sulphur and magnetite behavior. *Journal of Geophysical Research* 95, B4, 4453-4470.
- LEONHARDT, R., 2006. Analyzing rock magnetic measurements: the RockMagAnalyzer 1.0 software. *Computers&Geosciences* 32, 1420-1431.
- LI, Z., 2002. *Mineralogy and trace elements of the Cretaceous Greymouth Coals and their combustion products*. PhD Thesis, University of Canterbury, Nueva Zelanda.
- LI, Z., MOORE, T.A., WEAVER, S.D., 2001. Leaching of inorganics in the Cretaceous Greymouth coal beds, South Island, New Zealand. *International Journal of Coal Geology* 47, 235-253.
- LONGORIA, J.F., GRAJALES-NISHIMURA, J.M., 1993. The Cretaceous/Tertiary event in Mexico. Part 2: Field trip guide to selected K/T boundary localities in Tamaulipas and Nuevo Leon, northeast Mexico. *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología* 6, n. 2, 73-85.
- LÓPEZ-MARTÍNEZ, N., 2000. Eggshell sites from the Cretaceous-Tertiary transition in south-central Pyrenees (Spain). *First International Symposium on dinosaur eggs and babies*. Extended Abstracts.
- LÓPEZ-MARTÍNEZ, N., 2003. Dating dinosaur oodiversity: chronostratigraphic control of Late Cretaceous oospecies succession. *Palaeovertebrata* 32 (2-4), 121-148.
- LÓPEZ-OLIVA, J.G., 1996. *Stratigraphy of the Cretaceous/Tertiary (K/T) boundary transition in northeastern and east-central Mexico*. Tesis doctoral, Princeton University, Estados Unidos, 246 pp.
- LÓPEZ-OLIVA, J.G., KELLER, G., 1996. Age and stratigraphy of near-K/T boundary siliciclastic deposits in northeastern Mexico. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 227-242.
- LOVELOCK, J., 1988. *The ages of Gaia*. The Commonwealth Fund Book Program. Traducción en español: *Las edades de Gaia*. Tusquets Editores, Colección Metatemas 29, 1993, 266 pp.
- LOWRIE, W., 1990. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophysical Research Letters* 17, 159-162.
- LOWRIE, W., ALVAREZ, W., ASARO, F., 1990. The origin of the White Beds below the Cretaceous-Tertiary boundary in the Gubbio section, Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 98, 303-312.
- LUCK, J.M., TUREKIAN, K.K., 1983. Osmium-187/Osmium-186 in Manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* 222, 613-615.
- LUNGMAIR, G.W., SHUKOLYUKOV, A., 1998. Early Solar System timescales according to ^{53}Mn - ^{53}Cr systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2863-2886.
- MACKE, R.J., 2010. *Survey of meteorite physical properties: density, porosity and magnetic susceptibility*. Tesis Doctoral, University of Central Florida, EEUU, 311 pp.
- MACLEOD, K.G., HUBER, B.T., FULLAGAR, P.D., 2001. Evidence for a small (~ 0.000030) but resolvable increase in seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 29, 303-306.
- MACLEOD, K.G., FULLAGAR, P.D., HUBER, B.T., 2003. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ test of the degree of impact-induced slope failure in the Maastrichtian of the western North Atlantic. *Geology* 31, 311-314.

- MALKIN, S.Y., RAO, A.M.F., SEITAJ, D., VASQUEZ-CARDENAS, D., ZETSCHKE, E.M., HIDALGO-MARTINEZ, S., BOSCHKER, H.T.S., MEYSMAN, F.J.R., 2014. Natural occurrence of microbial sulphur oxidation by long-range electron transport in the seafloor. *ISME Journal* 8, 1843-1854.
- MARUOKA, T., KOEBERL, C., NEWTON, J., GILMOUR, I., BOHOR, B.F., 2002. Sulfur isotopic compositions across terrestrial Cretaceous-Tertiary boundary successions. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 337-344.
- MARTÍN-ALGARRA, A., VERA, J.A., 2004. La Cordillera Bética y las Baleares en el contexto del Mediterráneo Occidental. En *Geología de España*. Editor J.A. Vera, *Instituto Geológico y Minero de España & Sociedad Geológica de España*, Madrid, 884 pp.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, F., GARCÍA-HERÁNDEZ, M.M., 2010. Magnetic properties and anisotropy constant of goethite single crystals at saturating high fields. *Geophysical Journal International* 181, 756-761.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, F., DEKKERS, M.J., BOMINAAR-SILKENS, I.M.A., MAAN, J.C., 2008. Magnetic anisotropy behaviour of pyrrhotite as determined by low- and high-field experiments. *Geophysical Journal International* 174, 42-54.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., 1994. *Geoquímica y mineralogía del tránsito Cretácico-Terciario en las Cordilleras Béticas y en la Cuenca Vasco-Cantábrica*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 280 pp.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO, I., BARBIERI, M., 1992. The geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (southeast Spain). *Chemical Geology* 95, 265-281.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO, I., ACQUAFREDDA, P., 1997. Quench textures in altered spherules from the Cretaceous-Tertiary boundary layer at Agost and Caravaca, SE Spain. *Sedimentary Geology* 113, 137-147.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K-T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova* 11, 290-296.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO-DELGADO, I., SMIT, J., 2001a. K-T boundary spherules from Blake Nose (ODP Leg 171B) as a record of the Chicxulub ejecta deposits. En *Western North Atlantic Paleogene and Cretaceous palaeoceanography*, Eds. D. Kroon, R.D. Norris, A. Klaus, *Geological Society of London Special Publication* 183, Londres, Reino Unido, 149-161.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., KROON, D., SMIT, J., PALOMO-DELGADO, I., ROCCHIA, R., 2001b. Geochemistry of the Cretaceous-Tertiary boundary at Blake Nose (ODP Leg 171B). En *Western North Atlantic Paleogene and Cretaceous palaeoceanography*, Eds. D. Kroon, R.D. Norris, A. Klaus, *Geological Society of London Special Publication* 183, Londres, Reino Unido, 149-161.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO-DELGADO, I., SMIT, J., 2002. Cretaceous-Tertiary boundary at Blake Nose (Ocean Drilling Program Leg 171B): a record of the Chicxulub impact ejecta. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 189-199.
- MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., RIVAS, P., 2006. Rare earth element composition as evidence of the precursor material of Cretaceous-Tertiary boundary sediments at distal sections. *Chemical Geology* 232, 1-11.
- MARY, C., MOREAU, M.G., ORUE-ETXEBARRIA, X., APELLANIZ, E., COURTILLOT, V., 1991. Biostratigraphy and magnetostratigraphy of the Cretaceous/Tertiary Sopelana section (Basque country). *Earth and Planetary Science Letters* 106, 133-150.
- MASIERO, J.R., MAINZER, A.K., GRAV, T., BAUER, J.M., CUTRI, R.M., DAILEY, J., EISENHARDT, P.R.M., MCMILLAN, R.S., SPAHR, T.B., SKRUTSKIE, M.F., THOLEN, D., WALKER, R.G., WRIGHT, E.L., DEBAUN, E., ELSBURY, D., GAUTIER IV, T.,

- GOMILLION, S., WILKINS, A., 2011. Main Belt asteroids with WISE/NEOWISE. I. Preliminary albedos and diameters. *The Astrophysical Journal* 741:68, doi:10.1088/0004-637X/741/2/68.
- MASIERO, J.R., MAINZER, A.K., GRAV, T., BAUER, J.M., JEDICKE, R., 2012. Revising the age for the Baptistina asteroid family using WISE/NEOWISE data. *The Astrophysical Journal* 759:14, doi: 10.1088/0004-637X/759/1/14.
- MCCARTHUR, J.M., THIRLWALL, M.F., ENKILDE, M., ZINSMEISTER, W.J., HOWARTH, R.J., 1998. Strontium isotope profiles across K/T boundary sequences in Denmark and Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* 160, 179-192.
- MCEWEN, A.S., MOORE, J.M., SHOEMAKER, E.M., 1997. The Phanerozoic impact cratering rate: Evidence from the far side of the Moon. *Journal of Geophysical Research* 102, 9231-9242.
- MCINTOSH, G., KOVACHEVA, M., CATANZARITI, G. OSETE, M.L., CASAS, L.M., 2007. Widespread occurrence of a novel high coercivity, thermally stable, low unblocking temperature magnetic phase in heated archaeological material. *Geophysical Research Letters* 34, L21302, doi: 10.1029/2007GL031168.
- MCMANUS, J., BERELSON, W.M., KLINKHAMMER, G.P., JOHNSON, K.S., COALE, K.H., ANDERSON, R.F., KUMAR, N., BURDIGE, D.J., HAMMOND, D.E., BRUMSACK, H.J., MCCORKLE, D.C., RUSHDI, A., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3453-3473.
- MELOSH, H.J., 1989. *Impact Cratering. A geologic process*. Oxford University Press, New York, 245 pp.
- MELOSH, H.J., VICKERY, A.M., 1991. Melt droplet formation in energetic impact events. *Nature* 350, 494-497.
- MEON, H., 1990. Palynologic studies of the Cretaceous/Tertiary boundary interval at El Kef outcrop, northwestern Tunisia: Paleogeographic implication. *Review of Palaeobotany and Palynology* 65, 85-94.
- MEYSMAN, F.J.R., RISGAARD-PETERSEN, N., MALKIN, S.Y., NIELSEN, L.P., 2015. The geochemical fingerprint of microbial long-distance electron transport in the seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 152, 122-142.
- MILLER, K.G., KOMINZ, M.A., BROWNING, J.V., WRIGHT, J.D., MOUNTAIN, G.S., KATZ, M.E., SUGARMAN, P.J., CRAMER, B.S., CHRISTIE-BLICK, N., PEKAR, S.F., 2005. The Phanerozoic record of global sea-level change. *Science* 310, 1293-1298.
- MIZAKUMI, T., KAIHO, K., OBA, M., 2013. A spike in woody plant biomarkers in the deep-sea iridium layer at the Cretaceous/Paleogene boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 412, 241-248.
- MIZAKUMI, T., KAIHO, K., OBA, M., 2014. Significant changes in land vegetation and oceanic redox across the Cretaceous/Paleogene boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 369, 41-47.
- MOHAMED, K.J., REY, D., RUBIO, B., DEKKERS, M.J., ROBERTS, A.P., VILAS, F., 2011. Onshore-offshore gradient in reductive early diagenesis in coastal marine sediments of the Ria de Vigo, Northwest Iberian Peninsula. *Continental Shelf Research* 31, 433-447.
- MOLINA, E., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary mass extinction in planktic foraminifera at Agost, Spain. *Revue de Micropaleontologie* 39, 225-243.
- MOLINA, E., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., 1998. Mass extinction in planktic foraminifera at the Cretaceous/Tertiary boundary in subtropical and temperate latitudes. *Bulletin de la Société géologique de France* 169, 351-363.
- MOLINA, E., ALEGRET, L., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., GONZALVO, C., MARTÍNEZ-RUIZ, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PALOMO, I., RODRÍGUEZ-TOVER, F.J., 2001. *Field-trip guide to the Agost and Caravaca sections (Betic Cordillera, Spain)*. Editores F. Martínez-Ruiz, E. Molina y F.J. Rodríguez-Tovar, 6th ESF-IMPACT Workshop "Impact markers in the stratigraphic record", Servicio de Reprografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, 72 pp.
- MOLINA, E., ALEGRET, L., ARENILLAS, I., ARZ, J.A., 2005. The Cretaceous/Paleogene boundary at the Agost section revisited: paleoenvironmental reconstruction and mass extinction pattern. *Journal of Iberian Geology* 31 (1), 135-148.

- MOLINA, E., ALEGRET, L., ARENILLAS, I., ARZ, J. A., GALLALA, N., HARDENBOL, J., VON SALIS, K., STEURBAUT, E., VANDENBERGHE, N., ZAGHBIB-TURKI, D., 2006. The Global Boundary Stratotype Section and Point for the base of the Danian Stage (Paleocene, Paleogene, "Tertiary", Cenozoic) at El Kef, Tunisia-Original definition and revision. *Episodes* 29, 263-273.
- MONTANARI, A., 1991. Authigenesis of impact spheroids in the K/T boundary clay from Italy: New constraints for high-resolution stratigraphy of terminal Cretaceous events. *Journal of Sedimentary Petrology* 61, 315-339.
- MONTANARI, A., KOEBERL, C., 2000. *Impact Stratigraphy. The Italian record*. Springer-Verlag, Berlín, 364 pp.
- MONTANARI, A., HAY, R.L., ALVAREZ, W., ASARO, A., MICHEL, H.V., ALVAREZ, L.W., 1983. Spheroids at the Cretaceous-Tertiary boundary are altered impact droplets of basaltic composition. *Geology* 11, 668-671.
- MONTANARI, A., ASARO, F., MICHEL, H.V., KENNETT, J.P., 1993. Iridium anomalies of late Eocene age at Massignano (Italy) and ODP Site 689B (Maude Rise, Antarctic). *Palaio* 8, 420-437.
- MORDEN, S.J., 1993. Magnetic analysis of K/T boundary layer clay from Stevns Klint, Denmark. *Meteoritics* 28, 595-599.
- MORGAN, J.V., 2008. Comment on "Determining chondrite impactor size from the marine Osmium isotope record". *Science* 321, 1158a.
- MORGAN, J.V., ARTEMIEVA, N., 2008. Chicxulub distal ejecta: modelling versus observations. Lunar and Planetary Institute Meeting "Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution IV", 17-21 Agosto 2008, Vredefort Dome, Sudáfrica, abstract nº 3016 (<http://www.lpi.usra.edu/meetings/lmi2008/pdf/3016.pdf>; ultimo acceso 6/03/2015).
- MORGAN, J., REBOLLEDO-VIEYRA, M., 2013. Geophysical studies of impact craters. En *Impact cratering: processes and products*, Eds. G.R. Osinski y E. Pierazzo, Wiley-Blackwell, West Sussex, Reino Unido, 316 pp, 211-222.
- MORGAN, J., WARNER, M., BRITTAN, J., BUFFLER, R., CAMARGO, A., CHRISTESON, G., DENTON, P., HILDEBRAND, A., HOBBS, R., MACINTYRE, H., MACKENZIE, G., MAGUIRE, P., MARIN, L., NAKAMURA, Y., PILKINGTON, M., SHARPTON, V., SNYDER, D., SUAREZ, G., TREJO, A., 1997. Size and morphology of the Chicxulub impact crater. *Nature* 390, 472-476.
- MORGAN, J., WARNER, M., GRIEVE, R., 2002. Geophysical constraints on the size and structure of the Chicxulub impact crater. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 39-46.
- MORGAN, J., WARNER, W., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., GULICK, S., CHRISTESON, G., BARTON, P., REBOLLEDO-VIEYRA, M., MELOSH, J., 2005. Chicxulub crater seismic survey prepares way for future drilling. *EOS* 86, 325-332.
- MORGAN, J., LANA, C., KEARSLEY, A., COLES, B., BELCHER, C., MONTANARI, A., DÍAZ-MARTÍNEZ, E., BARBOSA, A., NEUMANN, V., 2006 a. Analyses of shocked quartz at the global K-P boundary indicate an origin from a single, high-angle, oblique impact at Chicxulub. *Earth and Planetary Science Letters* 251, 264-279.
- MORGAN, J., SMITH, A., STYLES, E., SURENDRA, A., BARTON, P., 2006 b. Chicxulub revealed with new seismic and gravity data. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVII*, Abstracts, 1626.
- MOSKOWITZ, B.M., 1981. Methods for estimating Curie temperatures of titanomagnetites from experimental Js-T data. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 84-88.
- MOSKOWITZ, B.M., HARGRAVES, R.B., 1982. Magnetic changes accompanying the thermal decomposition of nontronite (in air) and its relevance to martian mineralogy. *Journal of Geophysical Research* 87, B12, 10115-10128.
- MOSKOWITZ, B.M., HASGRAVES, R.B., 1984. Magnetic cristoballite (?): A possible new magnetic phase produced by the thermal decomposition of nontronite. *Science* 225, 1152-1154.
- MOTTANA, A., CRESPI, R., LIBORIO, G., 1977. *Guía de minerales y rocas*. Ediciones Grijalbo, S.A., Barcelona, España, 608 pp.

- MOUNT, J.F., MARGOLIS, S.V., SHOWERS, W., WARD, P., DOEHNE, E., 1986. Carbon and Oxygen isotope stratigraphy of the Upper Maastrichtian, Zumaya, Spain: a record of oceanographic and biologic changes at the end of the Cretaceous period. *Palaos* 1, 87-92.
- MUKHOPADHYAY, S., FARLEY, K.A., MONTANARI, A., 2001a. A 35 Myr record of helium in pelagic limestones from Italy: Implications for interplanetary dust accretion from the early Maastrichtian to the middle Eocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 653-669.
- MUKHOPADHYAY, S., FARLEY, K.A., MONTANARI, A., 2001b. A short duration of the Cretaceous-Tertiary boundary event: Evidence from extraterrestrial helium-3. *Science* 291, 1952-1955.
- MUZA, J.P., WISE, S.W., 1983. An authigenic gypsum, pyrite and glauconite association in a Miocene deep sea biogenic ooze from the Falkland Plateau, southwest Atlantic Ocean. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* 71, Washington, Estados Unidos, 361-375.
- NAGATA, T., 1961. *Rock magnetism*. 2ª ed, Maruzen, Tokyo, 350 pp.
- NAPIER, W.M., CLUBE, V.M., 1979. A theory of terrestrial catastrophism. *Nature* 282, 455-459.
- NASLUND, H.R., OFFICER, C.B., JOHNSON, G.D., 1986. Microspherules in Upper Cretaceous and Lower Tertiary clay layers at Gubbio, Italy. *Geology* 14, 923-926.
- NATHAN, S., 1978. *Sheet S44 Greymouth. Geological Map of New Zealand 1:63 360*. Department of Scientific and Industrial Research, Wellington, Nueva Zelanda.
- NATHAN, S., RATTENBURY, M.S., SUGGATE, R.P. (compilers), 2002. *Geology of the Greymouth area. Institute of Geological & Nuclear Sciences 1:250 000 Geological Map 12, 1 Sheet + 58 pp*. Institute of Geological & Nuclear Sciences Limited, Lower Hutt, Nueva Zelanda.
- NEWMAN, J., 1985. *Paleoenvironments, coal properties and their interrelationship in Paparoa and selected Brunner Coal Measures on the west coast of the South Island*. Ph.D. Thesis, University of Canterbury, Nueva Zelanda, 269 pp.
- NICOLO, M.J., DICKENS, G.R., HOLLIS, C.J., 2010. South Pacific intermediate water oxygen depletion at the onset of the Paleocene-Eocene thermal maximum as depicted in New Zealand margin sections. *Paleoceanography* 25, PA4210, doi:10.1029/2009PA001904.
- NIELSEN, L.P., RISGAARD-PETERSEN, N., FOSSING, H., CHRISTENSEN, P.B., SAYAMA, M., 2010. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment. *Nature* 463, 1071-1074.
- NORDT, L., ATCHLEY, S., DWORKIN, S.I., 2002. Paleosol barometer indicates extreme fluctuations in atmospheric CO₂ across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 30, 703-706.
- NORRIS, R.D., FIRTH, J.V., 2002. Mass wasting of Atlantic continental margins following the Chicxulub impact event. En *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond*, Eds. C. Koeberl y K.G. MacLeod, *Geological Society of America Special Paper* 356, 79-95.
- NORRIS, R.D., KROON, D., KLAUS, A., ET AL., 1998. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 171B*, College Station, Texas (Ocean Drilling Program), 91 pp. doi: 10.2973/odp.proc.ir.171B.1998.
- NORRIS, R.D., HUBER, B.T., SELF-TRAIL, J., 1999. Synchronicity of the K-T oceanic mass extinction and meteorite impact: Blake Nose, western North Atlantic. *Geology* 27, 419-422.
- NORRIS, R.D., KROON, D., HUBER, B.T., ERBACHER, J., 2001. Cretaceous-Paleogene ocean and climate change in the subtropical North Atlantic. En *Western North Atlantic Paleogene and Cretaceous palaeoceanography*, Eds. D. Kroon, R.D. Norris, A. Klaus, *Geological Society of London Special Publication* 183, Londres, Reino Unido, 1-22.
- NORTON, O.R., 2002. *The Cambridge Encyclopedia of Meteorites*. Cambridge University Press, Cambridge, 354 pp.

- OFFICER, C.B., DRAKE, C.L., 1985. Terminal Cretaceous environmental events. *Science* 227, 1161-1167.
- OLSON, R.K., LIU, C., 1993. Controversies on the placement of Cretaceous-Paleogene boundary and the K/P mass extinction of planktonic foraminifera. *Palaaios* 8, 127-139.
- O'REILLY, W., 1984. *Rock and mineral magnetism*. Blackie, Glasgow and London, & Chapman and Hall, Nueva York, 220 pp.
- ORTEGA-HUERTAS, M., MARTÍNEZ-RUIZ, F., PALOMO, I., CHAMLEY, H., 1995. Comparative mineralogical and geochemical clay sedimentation in the Betic Cordilleras and Basque-Cantabrian Basin areas at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Sedimentary Geology* 94, 209-227.
- ORTEGA-HUERTAS, M., MARTÍNEZ-RUIZ, F., PALOMO, I., CHAMLEY, H., 2002. Review of the mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary clay: evidence supporting a major extraterrestrial catastrophic event. *Clay Minerals* 37, 395-411.
- ORTH, C., GILMORE, J., KNIGHT, J., PILLMORE, C., TSCHUDY, R., FASSETT, J., 1981. An iridium abundance anomaly at the palynological Cretaceous-Tertiary boundary in northern New Mexico. *Science* 214, 287-289.
- OSINSKI, G.R., PIERAZZO, E., 2013. Impact cratering: processes and products. En *Impact cratering: processes and products*, Eds. G.R. Osinski y E. Pierazzo, Wiley-Blackwell, West Sussex, Reino Unido, 316 pp, 1-20.
- OSINSKI, G.R., GRIEVE, R.A.F., TORNABENE, L.L., 2013. Excavation and impact ejecta emplacement. En *Impact cratering: processes and products*, Eds. G.R. Osinski y E. Pierazzo, Wiley-Blackwell, West Sussex, Reino Unido, 316 pp, 43-59.
- PAN, Y., ZHU, R., BANERJEE, S.K., GILL, J., WILLIAMS, Q., 2000. Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: behaviour and interpretation. *Journal of Geophysical Research* 105, B1, 783-794.
- PAQUAY, F.S., RAVIZZA, G.E., DALAI, T.K., PEUCKER-EHRENBRINK, B., 2008. Determining chondritic impactor size from the marine Osmium isotope record. *Science* 320, 214-218.
- PASSIER, H.F., DEKKERS, M.J., 2002. Iron oxide formation in the active oxidation front above sapropel S1 in the Mediterranean Sea as derived from low-temperature magnetism. *Geophysical Journal International* 150, 230-240.
- PASSIER, H.F., DEKKERS, M.J., DE LANGE, G.J., 1998. Sediment chemistry and magnetic properties in an anomalously reducing core from the eastern Mediterranean Sea. *Chemical Geology* 152, 287-306.
- PASSIER, H.F., DE LANGE, G.J., DEKKERS, M.J., 2001. Magnetic properties and geochemistry of the active oxidation front and the youngest sapropel in the eastern Mediterranean Sea. *Geophysical Journal International* 145, 604-614.
- PAULL, C.K., CARESS, D.W., GWIAZDA, R., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., REBOLLEDO-VIEYRA, M., LUNDSTEN, E., ANDERSON, K., SUMNER, E.J., 2014. Cretaceous-Paleogene boundary exposed: Campeche Escarpment, Gulf of Mexico. *Marine Geology* 357, 392-400.
- PEARSON, D.A., SCHAEFER, T., JOHNSON, K.R., NICHOLS, D.J., 2001. Palynologically calibrates vertebrate record from North Dakota consistent with abrupt dinosaur extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 29, 39-42.
- PENFIELD, G.T., CAMARGO, A., 1981. Definition of a major igneous zone in the central Yucatan platform with aeromagnetism and gravity. *Society of Exploration Geophysicists Technical Program, Abstracts and Bibliographies* 51:37.
- PETERS, C., DEKKERS, M.J., 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Physics and Chemistry of the Earth* 28, 659-667.

- PFEFFER, C., LARSEN, S., SONG, J., DONG, M., BESENBACHER, F., MEYER, R.L., KJELDSSEN, K.U., SCHREIBER, L., GORBY, Y.A., EL-NAGGAR, M.Y., LEUNG, K.M., SCHRAMM, A., RISGAARD-PETERSEN, N., NIELSEN, L.P., 2012. Filamentous bacteria transport electrons over centimetre distances. *Nature* 491, 218-221.
- PHILIPP, S.L., 2008. Geometry and formation of gypsum veins in mudstones at Watchet, Somerset, SW England. *Geological Magazine* 145, 831-844.
- PIERRARD, O., ROBIN, E., ROCCHIA, R., MONTANARI, A., 1998. Extraterrestrial Ni-rich spinel in upper Eocene sediments from Massignano, Italy. *Geology* 26, 307-310.
- PIMM, S.L., 1984. The complexity and stability of ecosystems. *Nature* 307, 321-326.
- PIRLET, H., WEHRMANN, L.M., BRUNNER, B., FRANKS, N., DEWANCKELEJ., VAN ROOIJ, D., FOUBERT, A., SWENNEN, R., NAUDTS, L., BOONE, M., CNUUDE, V., HENRIET, J.P., 2010. Diagenetic formation of gypsum and dolomite in a cold-water coral mound in the Porcupine Seabight, off Ireland. *Sedimentology* 57, 786-805.
- POLLASTRO, R.M., BOHOR, B.F., 1993. Origin and clay-mineral genesis of the Cretaceous/Tertiary boundary unit, Western Interior of North America. *Clays and Clay Minerals* 41, 7-25.
- POSPICHAL, J.J., 1994. Calcareous nanofossils at the K-T boundary , El Kef: No evidence for stepwise, gradual or sequential extinctions. *Geology* 22, 99-102.
- PRESCOTT, P., 1861. *Philander Prescott Reminiscences and Related Papers*. Minnesota Historical Society, St. Paul, Minnesota, EEUU, 241 pp.
- PUJALTE, V. BACETA, J.I., ORUE-ETXEBARRIA, X., PAYROS, A., 1998. The Paleocene of the Basque Country, W Pyrenees, Spain: facies and sequence development in a deep-water starved basin. En *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins*, Eds. P.C. De Graciansky, J. Herdenbol, T. Jacquin y P.R. Vail, *Society for Sedimentary Geology, S.E.P.M. Special Publication* 60, 311-325.
- QUITTE, G., ROBIN, E., CAPMAS, F., LEVASSEUR, S., ROCCHIA, R., BIRCK, J.L., ALLEGRE, C.J., 2003. Carbonaceous or ordinary chondrite as the impactor at the K/T boundary ? Clues from Os, W and Cr isotopes. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, Abstracts, 1615.
- QUITTE, G., ROBIN, E., LEVASSEUR, S., CAPMAS, F., ROCCHIA, R., BIRCK, J.L., ALLEGRE, C.J., 2007. Osmium, tungsten, and chromium isotopes in sediments and in Ni-rich spinel at the K-T boundary: Signature of a chondritic impactor. *Meteoritics and Planetary Science* 42, 1567-1580.
- RAISWELL, R., BENNING, L.G., DAVIDSON, L., TRANTER, M., 2008a. Nanoparticulate bioavailable iron minerals in icebergs and glaciers. *Mineralogical Magazine* 72, 345-348.
- RAISWELL, R., BENNING, L.G., TRNATER, M., TULACZYK, S., 2008b. Bioavailable iron in the Southern Ocean: the significance of the iceberg conveyor belt. *Geochemical Transactions* 9, 7, doi: 10.1186/1467-4866-9-7.
- RAMPINO, M.R., STOTHERS, R.B., 1988. Flood basalt volcanism during the last 250 million years. *Science* 241, 663-668.
- RAMPINO, M.R., HAGGERTY, B.M., 1996. Impact crises and mass extinctions: A working hypothesis. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 11-30.
- RAUP, D.M., SEPKOSKI JR., J.J., 1982. Mass extinctions in the marine fossil record. *Science* 215, 1501-1503.
- REAY, M.B., 1993. Geology of the middle part of the Clarence Valley. Scale 1:50000. *Institute of Geological and Nuclear Sciences Geological Map* 10. 1 Hoja y 1 Memoria con 144 p.
- REBOLLEDO-VIEYRA, M., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 2006. Magnetostratigraphy of the Cretaceous/tertiary boundary and early Paleocene sedimentary sequence from the Chicxulub impact crater. *Earth, Planets and Space* 58, 1309-1314.

- REITZ, A., HENSEN, C., KASTEN, S., FUNK, J.A., DE LANGE, G.J., 2004. A combined geochemical and rock-magnetic investigation of a redox horizon at the last glacial/interglacial transition. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 921-931.
- RENNE, P.R., DEINO, A.L., HILGEN, F.J., KUIPER, K.F., MARK, D.F., MITCHEL III, W.S., MORGAN, L.E., MUNDIL, R., SMIT, J., 2013. Time scales of critical events around the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 339, 684-687.
- RICH, H.W., MOREL, F.M.M., 1990. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography* 35, 652-662.
- RIERA, V., OMS, O., GAETE, R., GALOBART, A., 2009. The end-Cretaceous dinosaur succession in Europe: The Trespín Basin record (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 283, 160-171.
- RISGAARD-PETERSEN, N., REVIL, A., MEISTER, P., NIELSEN, L.P., 2012. Sulfur, iron and calcium cycling associated with natural electric currents running through marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 1-13.
- ROBERTS, A.P., WEAVER, R., 2005. Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe₃S₄). *Earth and Planetary Science Letters* 231, 263-277.
- ROBIN, E., ROCCHIA, R., 1998. Ni-rich spinel at the Cretaceous-Tertiary boundary of El Kef, Tunisia. *Bulletin de la Société géologique Française* 169, 365-372.
- ROBIN, E., BOCLET, D., BONTE, P., FROGET, L., JEHANNO, C., ROCCHIA, R., 1991. The stratigraphic distribution of Ni-rich spinels in Cretaceous-Tertiary boundary rocks at El Kef (Tunisia), Caravaca (Spain) and Hole 761C (Leg 122). *Earth and Planetary Science Letters* 107, 715-721.
- ROBIN, E., BONTE, P., FROGET, L., JEHANNO, C., ROCCHIA, R., 1992. Formation of spinels in cosmic objects during atmospheric entry: a clue to the Cretaceous-Tertiary boundary event. *Earth and Planetary Science Letters* 108, 181-190.
- ROBIN, E., FROGET, L., JEHANNO, C., ROCCHIA, R., 1993. Evidence for a K/T impact event in the Pacific Ocean. *Nature* 363, 615-617.
- ROBIN, E., GAYRAUD, J., FROGET, L., ROCCHIA, R., 1994. On the origin of the regional variations in spinel compositions at the KT boundary. *Lunar and Planetary Science Conference XXV*, Contribution nº 825, 96, Lunar and Planetary Institute, 14-18 Marzo 1994, EEUU.
- ROBINSON, S.G., 2000. Early diagenesis in an organic-rich turbidite and pelagic clay sequence from the Cape Verde Abyssal Plain, NE Atlantic: magnetic and geochemical signals. *Sedimentary Geology* 143, 91-123.
- ROCCHIA, R., ROBIN, E., 1998. The stratigraphic distribution of iridium at the Cretaceous-Tertiary boundary of El Kef, Tunisia. *Bulletin de la Société Géologique de France* 169, 515-526.
- ROCCHIA, R., BOCLET, D., BONTE, P., BUFFETAUT, E., ORUE-ETXEBARRIA, X., JAEGER, J.J., JEHANNO, C., 1988. Structure de l'anomalie en iridium à la limite Crétacé-Tertiaire du site de Sopelana (Pays Basque Espagnol). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 307, 1217-1223.
- ROCCHIA, R., ROBIN, E., FROGET, L., GAYRAUD, J., 1996a. Stratigraphic distribution of extraterrestrial markers at the Cretaceous-Tertiary boundary in the Gulf of Mexico area: Implications for the temporal complexity of the event. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 279-286.
- ROCCHIA, R., ROBIN, E., CACHIER, T., LIM, B., LEROUX, H., APELLANIZ, E., ORUE-ETXEBARRIA, X., 1996b. Impact remains in K-T boundary sediments from the Basque Country. *Meeting on the Cretaceous-Tertiary boundary: biological and geological aspects*, París, Francia, abstracts.
- RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., 2001. The Cretaceous/Tertiary boundary: Trace fossils. En *Field-trip guide to the Agost and Caravaca sections (Betic Cordillera, Spain)*. Editores F. Martínez-Ruiz, E. Molina y F.J. Rodríguez-Tovar, 6th ESF-IMPACT

Workshop "Impact markers in the stratigraphic record", Servicio de Reprografía de la la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, 10-16.

RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., 2005. Fe-oxide spherules infilling *Thalassinoides* burrows at the Cretaceous-Paleogene (K-P) boundary: evidence of a near-contemporaneous macrobenthic colonization during the K-P event. *Geology* 33, 585-588.

RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., UCHMAN, A., 2006. Ichnological analysis of the Cretaceous-Paleogene boundary interval at the Caravaca section, SE Spain. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology* 242, 313-325.

RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., MARTÍNEZ-RUIZ, F., BERNASCONI, S.M., 2006. Use of high-resolution ichnological and stable isotope data for assessing completeness of a K-P boundary section, Agost, Spain. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology* 237, 137-146.

RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., UCHMAN, A., ORUE-ETXEBARRIA, X., APELLANIZ, E., BACETA, J.I., 2011. Ichnological análisis of the Bidart and Sopelana Cretaceous/paleogene (K/Pg) Boundary sections (Basque Basin, W Pyrenees): Refining eco-sedimentary environment. *Sedimentary Geology* 234, 42-55.

ROMEIN, A.J.T., 1977. Calcareous nannofossils from the Cretaceous-Tertiary boundary interval at the Barranco del Gredero (Caravaca, Murcia, SE Spain), Parts I and II. *Proc. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Ser. B*, 256-279.

ROMEIN, A.J.T., SMIT, J., 1981. The Cretaceous-Tertiary boundary: calcareous nannofossil/stable isotopes. *Proc. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* 84, 295-314.

SAHOTA, J.T.S., ROBINSON, S.G., OLDFIELD, F., 1995. Magnetic measurements used to identify paleoxidation front in deep-sea sediments from the Madeira Abyssal Plain. *Geophysical Research Letters* 22, 1961-1964.

SÁNCHEZ DEL RÍO, C., 1989. *Análisis de errores*. Ediciones de la Universidad Complutense (Eudema) S.A., Madrid, 180 pp.

SANT, D.A., MATHEW, G., KHADKIKAR, A.S., GOGTE, V., GUNDURAO, T.K., 2003. Co-existent cristobalite and iridium at 65 Ma, Anjar Intertrappeans, Kachchh, western India. *Cretaceous Research* 24, 105-110.

SCHMITZ, B., 1988. Origin of microlayering in worldwide distributed Ir-rich marine Cretaceous/Tertiary boundary clays. *Geology* 16, 1068-1072.

SCHMITZ, B., ANDERSON, P., DAHL, J., 1988. Iridium, sulfur isotopes and rare earth elements in the Cretaceous-Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 229-236.

SCHOENE, B., SAMPERTON, K.M., EDDY, M.P., KELLER, G., ADATTE, T., BOWRING, S.A., KHADRI, S.F.R., GERTSCH, B., 2015. U-Pb geochronology of the Deccan Trapps and relation to the end-Cretaceous mass extinction. *Science* 347, 182-184.

SCHULTE, P., KONTNY, A., 2005. Chicxulub impact ejecta from the Cretaceous-Paleogene (K-P) boundary in northeastern México. En *Large meteorite impacts III*, Eds. T. Kenkmann, F. Hörzt, A. Deutsch, *Geological Society of America Special Paper* 384, 191-221.

SCHULTE, P., SPEIJER, R., MAI, H., KONTNY, A., 2006. The Cretaceous-Paleogene (K-P) boundary at Brazos, Texas : Sequence stratigraphy, depositional events and the Chicxulub impact. *Sedimentary Geology* 184, 77-109.

SCHULTZ, P.H., D'HONDT, S., 1996. Cretaceous-Tertiary (Chicxulub) impact angle and its consequences. *Geology* 24, 963-967.

SCOTSE, C.R., GOLONKA, J., 1992. PALEOMAP Paleogeographic Atlas. *PALEOMAP Progress Report* 20, University of Texas at Arlington Publication, Arlington, Texas, 34 pp.

SCOTT, E.R.D., 2007. Chondrites and the protoplanetary disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 577-620.

- SCOTT, D.D., THIESSEN, T.D., RICHNER, J.J., STADLER, S., 2006. *An archeological inventory and overview of Pipestone National Monument, Minnesota*. Midwest Archeological Center Occasional Studies in Anthropology No. 34, National Park Service, Lincoln, Nebraska, EEUU, 420 pp.
- SEPKOSKI JR., J.J., 1996. Patterns of Phanerozoic extinction: A perspective from global data bases. En *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*, Ed. O.H. Walliser, Springer-Verlag, Berlin, 35-51.
- SEPKOSKI JR., J.J., 2002. A compendium of Fossil marine animal genera (eds. D. Jablonski & M. Foote), *Bulletin of the American Paleontological Society* 363.
- SHAKED, Y., LIS, H., 2012. Disassembling iron availability to phytoplankton. *Frontiers in Microbiology* 3, 123, doi: 10.3399/fmicb.201200123.
- SHARPTON, V.L., DALRYMPLE, D.B., MARIN, L.E., RYDER, G., SCHURAYTZ, B.C., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 1992. New links between the Chicxulub impact structure and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 359, 819-821.
- SHARPTON, V.L., BURKE, K., CAMARGO-ZANOQUERA, A., HALL, S.A., LEE, D.S., MARIN, L.E., SUAREZ-REYNOSO, G., QUEZADA-MUÑETON, J.M., SPUDIS, P.D., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 1993. Chicxulub multiring impact basin: Size and other characteristics derived from gravity analysis. *Science* 261, 1564-1567.
- SHEEHAN, P.M., FASTOVSKY, D.E., HOFFMANN, R.G., BERGHAUS, C.B., GABRIEL, D.L., 1991. Sudden extinction of the dinosaurs: Family-level patterns of ecological diversity during the latest Cretaceous, upper Great Plains, USA. *Science* 254, 835-839.
- SHOEMAKER, E.M., 1998. Impact cratering through geologic time. *Jorunal of the Royal Astronomical Society of Canada* 92, 297-309.
- SHUKOLYUKOV, A., LUGMAIR, G.W., 1998. Isotopic evidence for the Cretaceous-Tertiary impactor and its type. *Science* 282, 927-929.
- SIESSER, W.G., ROGERS, J., 1976. Authigenic pyrite and gypsum in South West African continental slope sediments. *Sedimentology* 23, 567-577.
- SIGNOR, P.W., III, LIPPS, J.H., 1982. Sampling bias, gradual extinction patterns and catastrophes in the fossil record. En *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*, Eds. L.T. Silver y P.H. Schultz, *Geological Society of America Special Paper* 190, 291-296.
- SIGURDSSON, H., D'HONDT, S., ARTHUR, M.A., BRALOWER, T.J., ZACHOS, J.C., VAN FOSSEN, M., CHANNELL, J.E.T., 1991. Glass from the Cretaceous/Tertiary boundary in Haiti. *Nature* 349, 482-487.
- SIGURDSSON, H., BONTÉ, P., TURPIN, L., CHAUSSIDON, M., METRICH, N., STEINBERG, M., PRADEL, P., D'HONDT, S., 1991. Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. *Nature* 353, 839-842.
- SMIT, J., 1977. Discovery of a planktonic foraminiferal association btween the Abathomphalus mayaroensis zone and the "Globigerina" eugubina zone at the Cretaceous/Tertiary boundary in the Barranco del Gredero (Caravaca, SE Spain): a preliminary report. *Proc. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* 80, 280-301.
- SMIT, J., 1982. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. En *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*, Eds. L.T. Silver y P.H. Schultz, *Geological Society of America Special Paper* 190, 329-352.
- SMIT, J., 1990. Meteorite impact, extinction and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geological Miinbouw* 69, 187-204.
- SMIT, J., 1999. The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Annual Review of Earth Planetary Sciences* 27, 75-113.

- SMIT, J., 2005. The section of the Barranco del Gredero (Caravaca, SE Spain): a crucial section for the Cretaceous/Tertiary boundary impact extinction hypothesis. *Journal of Iberian Geology* 31, 179-191.
- SMIT, J., HERTOGEN, J., 1980. An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 285, 198-200.
- SMIT, J., KLAVER, G., 1981. Sanidine spherules at the Cretaceous-Tertiary boundary indicate a large impact event. *Nature* 292, 47-49.
- SMIT, J., TEN KATE, W.G.H.Z., 1982. Trace-element patterns at the Cretaceous-Tertiary boundary-Consequences of a large impact. *Cretaceous Research* 3, 307-332.
- SMIT, J., KYTE, F.T., 1984. Siderophile-rich magnetic spheroids from the Cretaceous-Tertiary boundary in Umbria, Italy. *Nature* 310, 403-405.
- SMIT, J., MONTANARI, A., SWINBURNE, N.H.M., ALVAREZ, W., HILDEBRAND, A.R., MARGOLIS, S.V., CLAEYS, P., LOWRIE, W., ASARO, F., 1992a. Tektite-bearing, deep-water clastic unit at the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Mexico. *Geology* 20, 99-103.
- SMIT, J., ALVAREZ, W., MONTANARI, A., SWINBURNE, N., VAN KEMPEN, T.M., KLAVER, G.T., LUSTENHOUWER, W.J., 1992b. "Tektites" and microkrystites at the Cretaceous-Tertiary boundary: Two strewn fields, one crater? *Proceedings of Lunar and Planetary Science* 22, 87-100.
- SMIT, J., ROEP, TH.B., ALVAREZ, W., MONTANARI, A., CLAEYS, P., GRAJALES-NISHIMURA, J.M., BERMUDEZ, J., 1996. Coarse-grained, clastic sandstone complex at the K/T boundary around the Gulf of Mexico: Deposition by tsunami waves induced by the Chicxulub impact?. En *The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 151-182.
- SMIT, J., ROCCHIA, R., ROBIN, E., 1997. Preliminary iridium analysis from a graded spherule layer at the K/T boundary and late Eocene ejecta from Sites 1049, 1052, 105, Blake Nose, Florida. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 29, no. 6, p. A-141.
- SNOWBALL, I., TORII, M., 1999. Incidence and significance of magnetic iron sulfides in Quaternary sediments. En *Quaternary climates, environments and magnetism*, Eds. B.A. Maher y R. Thompson, Cambridge University Press, Cambridge, 199-230.
- SORIA, A.R., LIESA, C.L., MATA, M.P., ARZ, J.A., ALEGRET, L., ARENILLAS, I., MELENDEZ, A., 2001. Slumping and sandbar deposit at the Cretaceous-Tertiary boundary in the El Tecolote section (northeastern Mexico): An impact-induced sediment gravity flow. *Geology* 29, 231-234.
- SOSA-MONTES DE OCA, C., MARTÍNEZ-RUIZ, F., RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., 2013. Bottom-water conditions in a marine basin after the Cretaceous-Paleogene impact event: timing the recovery of oxygen levels and productivity. *PLoS ONE* 8 (12), e82242.
- SOSA-MONTES DE OCA, C., RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J., MARTÍNEZ-RUIZ, F., 2015. Geochemical and isotopic characterization of trace fossil infillings: new insights on tracemaker activity after the K/Pg impact event. *Cretaceous Research* (en prensa), doi:10.1016/j.cretes.2015.03.003.
- SPEIJER, R.P., VAN DER ZWAAN, G.J., 1994. Extinction and survivorship patterns in southern Tethyan benthic foraminiferal assemblages across the Cretaceous/Paleogene boundary. *Geologica Ultraiectina* 124, 19-64.
- SPICER, R.A., COLLINSON, M.E., 2014. Plants and floral change at the Cretaceous-Paleogene boundary: three decades on. En *Volcanism, impacts and mass extinctions: causes and effects*, Eds. G. Keller, A.C. Kerr, *Geological Society of America Special Paper* 505, 117-132.
- STAMPFLI, G.M., BOREL, G.D., CAVAZZA, W., MOSAR, J., ZIEGLER, P.A., 2001. The paleotectonic atlas of the peri-Tethyan domain. *European Geophysical Society CD-ROM*, ISBN 3-9804862-6-5.
- STINNESBECK, W., KELLER, G., 1996. K/T boundary coarse-grained siliciclastic deposits in northeastern Mexico and northeastern Brazil: Evidence for mega-tsunami or sea-level changes?. En *The Cretaceous-Tertiary event and other*

catastrophes in Earth history, Eds. G. Ryder, D. Fastovsky y S. Gartner, *Geological Society of America Special Paper* 307, 197-209.

STINNESBECK, W., BARBARIN, J.M., KELLER, G., LOPEZ-OLIVA, J.G., PIVNIK, D.A., LYONS, J.B., OFFICER, C.B., ADATTE, T., GRAUP, G., ROCCHIA, R., ROBIN, E., 1993. Deposition of channel deposits near the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Mexico: Catastrophic or "normal" sedimentary deposits?. *Geology* 21, 797-800.

STRONG, C.P., 1977. Cretaceous-Tertiary boundary at Woodside Creek, north-eastern Marlborough. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 20, 687-696.

STRONG, C.P., 1984. Cretaceous-Tertiary boundary, Mid-Waipara River section, North Canterbury, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 27, 231-234.

STRONG, C.P., 2000. Cretaceous-Tertiary foraminiferal succession at Flaxbourne River, Marlborough, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 43, 1-20.

STRONG, C.P., BROOKS, R.R., WILSON, S.M., REEVES, R.D., ORTH, C.J., MAO, X.Y., QUINTANA, L.R., ANDERS, E., 1987. A new Cretaceous-Tertiary site at Flaxbourne River, New Zealand: biostratigraphy and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2769-2777.

STRONG, C.P., HOLLIS, C.J., WILSON, G.J., 1995. Foraminiferal, radiolarian and dinoflagellate biostratigraphy of Late Cretaceous to Middle Eocene pelagic sediments (Muzzle Group), Mead Stream, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 38, 171-212.

STÜBEN, D., KRAMAR, U., HARTING, M., STINNESBECK, W., KELLER, G., 2005. High-resolution geochemical record of Cretaceous-Tertiary boundary sections in Mexico: New constraints on the K/T and Chicxulub events. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2559-2579.

SUGGATE, R.P., 1965. Sulphur in coals from Taranaki oil-prospecting wells. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 8, 1213-1215.

SWEET, A.R., 2001. Plants, a yardstick for measuring the environmental consequences of the Cretaceous-Tertiary boundary event. *Geoscience Canada* 28, 127-138.

SWISHER III, C.C., GRAJALES-NISHIMURA, J.M., MONTANARI, A., MARGOLIS, S.V., CLAEYS, P., ALVAREZ, W., RENNE, P., CEDILLO-PARDO, E., MAURRASSE, F.J.M.R., CURTIS, G.H., SMIT, J., MCWILLIAMS, M.O., 1992. Coeval $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of 65.0 million years ago from Chicxulub crater melt rock and Cretaceous-Tertiary boundary tektites. *Science* 257, 954-958.

TAGLE, R., BERLIN, J., 2008. A database of chondrite analyses including platinum group elements, Ni, Co, Au and Cr: implications for the identification of chondritic projectiles. *Meteoritics and Planetary Science* 43, 541-559.

TARDUNO, J.A., WILKINSON, S.L., 1996. Non-steady state magnetic mineral reduction, chemical lock-in and delayed remanence acquisition in pelagic sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 315-326.

TARDUNO, J.A., TIAN, W., WILKINSON, S., 1998. Biogeochemical remanent magnetization in pelagic sediments of the western equatorial Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters* 25, 3987-3990.

TAUXE, L., 1998. *Paleomagnetic principles and practice*, 299 pp., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NE, 299 pp.

TAUXE, L., 2010. *Essentials of Paleomagnetism*. University of California Press, Berkeley, Estados Unidos, 489 pp.

TEN KATE, W.G.H.Z., SPRENGER, A., 1993. Orbital cyclicities above and below the Cretaceous/Paleogene boundary at Zumaya (N Spain), Agost and Relleu (SE Spain). *Sedimentary Geology* 87, 69-101.

THIRY, M., 2000. Paleoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth Science Reviews* 49, 201-221.

- THOMPSON, R., OLDFIELD, F., 1986. *Environmental magnetism*. Allen&Unwin, Londres, UK, 227 pp.
- THORPE, A.N., SENFTLE, F.E., MAY, L., BARKATT, A., ADEL-HADADI, M.A., MARBURY, G.S., IZETT, G.A., MAURRASSE, F.R., 1994. Comparison of the magnetic properties and Mössbauer analysis of glass from the Cretaceous-Tertiary boundary, Beloc, Haiti, with tektites. *Journal of Geophysical Research* 99, no. E5, 10881-10886.
- TOPPANI, A., LIBOUREL, G., 2003. Factors controlling compositions of cosmic spinels: Application to atmospheric entry conditions of meteoritic materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4621-4638.
- TRIBOVILLARD, N., DUPUIS, C., ROBIN, E., 2000. Sedimentological and diagenetical conditions of the impact level of the Cretaceous/Tertiary boundary in Tunisia: no anoxia required. *Bulletin de la Société Géologique de France* 171, 629-636.
- TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T.J., LYONS, T., RIBOULLEAU, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology* 232, 12-32.
- TRINQUIER, A., BIRCK, J.L., ALLEGRE, C.J., 2006. The nature of the K-T impactor. A ^{54}Cr reappraisal. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 780-788.
- TSCHUDY, R., PILLMORE, C., ORTH, C., GILMORE, J., KNIGHT, J., 1984. Disruption of the terrestrial plant ecosystem at the Cretaceous-Tertiary boundary, Western Interior. *Science* 225, 1030-1032.
- TUDRYN, A., TUCHOLKA, P., 2004. Magnetic monitoring of thermal alteration for natural pyrite and greigite. *Acta Geophysica Polonica* 52, 4, 509-520.
- TUREKIAN, K.K., 1982. Potential of $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ as a cosmic versus terrestrial indicator in high iridium layers of sedimentary strata. En *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*, Eds. L.T. Silver y P.H. Schultz, *Geological Society of America Special Paper* 190, 243-249.
- URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 1992. Characteristic rock magnetic record for the K-T boundary: Results from the Gola de Bottaccione section, Gubbio, Italy. *Eos Transactions of the American Geophysical Union* 73, 43, 153.
- URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 1993. Caracterización de la mineralogía magnética en la frontera K/T de Umbria, Italia-Ocurrencia de esférulas ricas en magnetita. *Boletín Geos* 13(5), 15.
- URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., OSETE, M.L., 1993. Anomalía magnética en la frontera Cretácico/Terciario, secuencia carbonatada de Caravaca, España. *Boletín Geos* 13(5), 15-16.
- URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., MARIN, L., SHARPTON, V.L., 1994. Reverse polarity magnetized melt rocks from the Cretaceous/Tertiary Chicxulub structure, Yucatan peninsula, Mexico. *Tectonophysics* 237, 105-112.
- URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., PÉREZ-LAZO, J., FUNDORA, M., ESPÍNDOLA, J.M., 1998. Rock-magnetic properties of the Cretaceous/tertiary Micara Formation in the Guantánamo area, eastern Cuba. *Geofísica Internacional* 37, 253-262.
- USGS, 2004. *New Zealand coal resources*. U.S. Geological Survey Fact Sheet 2004-3089, <http://pubs.usgs.gov/fs/2004/3089/fs2004-3089.html> (último acceso 25/02/2015).
- VAJDA, V., RAINE, J.I., 2003. Pollen and spores in marine Cretaceous/Tertiary boundary sediments at mid-Waipara River, North Canterbury, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 46, 255-273.
- VAJDA, V., MCLOUGHLIN, S., 2004. Fungal proliferation at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* 303, 1489.
- VAJDA, V., MCLOUGHLIN, S., 2007. Extinction and recovery patterns of the vegetation across the Cretaceous-Paleogene boundary- a tool for unravelling the causes of the end-Permian mass-extinction. *Review of Palaeobotany and Palynology* 144, 99-112.
- VAJDA, V., RAINE, J.I., HOLLIS, C.J., 2001. Indication of global deforestation at the Cretaceous-Tertiary boundary by New Zealand fern spike. *Science* 294, 1700-1702.

- VAJDA, V., RAINE, J.I., HOLLIS, C.J., STRONG, C.P., 2003. Global effects of the Chicxulub asteroid impact on terrestrial vegetation- the palynological record from New Zealand K-T boundary. En *Impact studies*, Ed. P. Claeys, Springer-Verlag, Alemania, 57-74.
- VAJDA, V., RAINE, J.I., HOLLIS, C.J., STRONG, C.P., 2004. Global effects of the Chicxulub impact on terrestrial vegetation- Review of the palynological record from New Zealand Cretaceous/Tertiary boundary. En *Cratering in marine environments and on ice*, Eds. H. Dypvik, M. Burchell, P. Claeys, Springer, Alemania, 57-74.
- VAJDA, V., OCAMPO, A., FERROW, E., KOCK, C.B., 2015. Nano particles as the primary cause for long-term sunlight suppression at high southern latitudes following the Chicxulub impact- evidence from ejecta deposits in Belize and Mexico. *Gondwana Research* 27, 1079-1088.
- VAN DER ZEE, C., ROBERTS, D.R., RANCOURT, D.G., SLOMP, C.P., 2003. Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. *Geology* 31, 993-996.
- VAN DER ZEE, C., SLOMP, C.P., RANCOURT, D.G., DE LANGE, G.J., VAN RAAPHORST, W., 2005. A Mössbauer spectroscopic study of the iron redox transition in eastern Mediterranean sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 441-453.
- VAREKAMP, J.C., THOMAS, E., 1982. Chalcophile elements in Cretaceous/Tertiary boundary sediments: Terrestrial or extraterrestrial?. En *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*, Eds. L.T. Silver y P.H. Schultz, *Geological Society of America Special Paper* 190, 461-467.
- VERMA, H.C., UPADHYAY, C., TRIPATHI, R.P., TRIPATHI, A., SHUKLA, A.D., BHANDARI, N., 2001. Nano-sized iron phases at eh K/T and P/T boundaries revealed by Mössbauer spectroscopy. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, Houston, Texas, Estados Unidos, Abstract 1270.
- VERMA, H.C., UPADHYAY, C., TRIPATHI, A., TRIPATHI, R.P., BHANDARI, N., 2002. Thermal decomposition pattern and particle size estimation of iron minerals associated with the Cretaceous-Tertiary boundary at Gubbio. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 901-909.
- VERSCHUUR, G.L., 1996. *Impact! The threat of comets & asteroids*. Oxford University Press US, EEUU, 237 p.
- VICKERY, A., MELOSH, H.J., 1990. Atmospheric erosion and impactor retention in large impacts, with application to mass extinctions. En *Global catastrophes in Earth history: An interdisciplinary conference on impacts, volcanism and mass mortality*, Eds. V.L. Sharpton, P.D. Ward, *Geological Society of America Special Paper* 247, 289-300.
- VILA, B., OMS, O., FONDEVILLA, V., GAETE, R., GALOBART, A., RIERA, V., CANUDO, J.I., 2013. The latest succession of dinosaur tracksites in Europe: hadrosaur ichnology, track production and palaeoenvironments. *PLOS One* 8, no. 9, e72579.
- VILLASANTE-MARCOS, V., OSETE, M.L., GERVILLA, F., GARCÍA-DUEÑAS, V., 2003. Palaeomagnetic study of the Ronda Peridotites (Betic Cordillera, Southern Spain). *Tectonophysics* 377, 119-141.
- VILLASANTE-MARCOS, V., MARTÍNEZ-RUIZ, F., OSETE, M.L., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 2007. Magnetic characterization of Cretaceous-Tertiary boundary sediments. *Meteoritics and Planetary Science* 42, 1505-1527.
- VILLASANTE-MARCOS, V., HOLLIS, C.J., DICKENS, G.R., NICOLO, M.J., 2009. Rock magnetic properties across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Marlborough, New Zealand. *Geologica Acta* 7, 229-242.
- VILLASANTE-MARCOS, V., MARTÍNEZ-RUIZ, F., OSETE, M.L., LAMOLDA, M.A., 2010. The Cretaceous-Tertiary boundary in the Iberian Peninsula marine record: meteoritic impact phases, diagenesis and paleoenvironmental effects deduced from rock magnetism. *Revista de Física de la Tierra* 22, 81-124.
- VOLK, T., 1998. *Gaia's body. Toward a physiology of Earth*. Springer-Verlag, New York, EEUU, 291 pp.
- WANG, Q., MORSE, J.W., 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathways and morphology. *Marine Chemistry* 52, 99-121.

- WDOWIAK, T.J., ARMENDAREZ, L.P., AGRESTI, D.G., WADE, M.L., WDOWIAK, S.Y., CLAEYS, P., IZETT, G., 2001. Presence of an iron-rich nanophase material in the upper layer of the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Meteoritics and Planetary Science* 36, 123-133.
- WEBER, K.A., ACHENBACH, L.A., COATES, J.D., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology* 4, 752-764.
- WESTBROEK, P., 1991. *Life as a geological force. Dynamics of the Earth*. W.W. Norton&Company, New York, EEUU, 240 pp.
- WIGNALL, P.B., 2004. Causes of mass extinctions. En *Extinctions in the history of life*, Ed. P.D. Taylor, Cambridge University Press, Cambridge, 119-150.
- WILF, P., JOHNSON, K.R., 2004. Land plant extinction at the end of the Cretaceous: a quantitative analysis of the North Dakota megafloral record. *Paleobiology* 30, 3, 347-368.
- WILF, P., JOHNSON, K.R., HUBER, B.T., 2003. Correlated terrestrial and marine evidence for global climate change before mass extinction at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Proceeding of the National Academy of Sciences (PNAS)* 100, 599-604.
- WILKIN, R.T., BARNES, H.L., 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 323-339.
- WILSON, T.R.S., THOMSON, J., HYDES, D.J., COLLEY, S., CULKIN, F., SORENSEN, J., 1986. Oxidation fronts in pelagic sediments: diagenetic formation of metal-rich layers. *Science* 232, 972-975.
- WING, S.L., 2004. Mass extinctions in plant evolution. En *Extinctions in the history of life*, Ed. P.D. Taylor, Cambridge University Press, Cambridge, 61-97.
- WISSEMAN, S.U., HUGHES, R.E., EMERSON, T.E., FARNSWORTH, K.B., 2012. Refining the identification of native American pipestone quarries in the mid-continental United States. *Journal of Archaeological Science* 39, 2496-2505.
- WOLBACH, W.S., GILMOUR, I., ANDERS, A., ORTH, C.J., BROOKS, R.R., 1988. Global fire at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 334, 153-156.
- WORM, H.U., BANERJEE, S.K., 1987. Rock magnetic signature of the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geophysical Research Letters* 14, 1083-1086.
- ZHOU, L., KYTE, F.T., BOHOR, B.F., 1991. Cretaceous/Tertiary boundary of DSDP Site 596, South Pacific. *Geology* 19, 694-697.

APÉNDICES

A.1 TABLAS DE DATOS

Tabla A.1.1. Parámetros magnéticos de las muestras de Agost.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	IRM _{500mT} ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	Δ IRM _{500mT} ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H _{cr} (mT)	Δ H _{cr} (mT)	S _{100mT}	Δ S _{100mT}
A1+73+75	74	1	24	3	93	6	36	4	0.59	0.11
A1+71+73	72	1	26	3	96	6	36	4	0.56	0.10
A1+68+70	69	1	25	2	116	6	38	3	0.51	0.09
A1+65+68	66.5	1.5	24	2	149	7	44	4	0.38	0.07
A1+62+65	63.5	1.5	22	2	111	6	35	4	0.65	0.10
A1+57+60	58.5	1.5	23	3	121	6	38	5	0.52	0.08
A1+54+57	55.5	1.5	24	2	98	6	35	5	0.64	0.11
A1+50+52	51	1	23	1	74	6	33	3	0.71	0.14
A1+46+49	47.5	1.5	26	1	116	6	39	7	0.47	0.09
A1+43+46	44.5	1.5	27	1	155	7	43	3	0.38	0.07
A1+41+43	42	1	27	3	174	6	40	3	0.45	0.06
A1+37+39	38	1	29	1	158	6	38	3	0.52	0.07
A1+35+37	36	1	30	1	143	6	37	4	0.51	0.07
A1+32+34	33	1	31	2	133	9	35	4	0.67	0.16
A1+28+31	29.5	1.5	34	1	102	6	33	3	0.70	0.11
A1+25+28	26.5	1.5	34	2	96	6	34	3	0.68	0.12
A1+20+23	21.5	1.5	40	1	120	6	36	3	0.52	0.09
A1+17+20	18.5	1.5	49	2	70	6	37	3	0.62	0.15
A1+14+16	15	1	33	3	69	6	35	3	0.66	0.15
A1+11+12	11.5	0.5	81	2	95	6	37	6	0.49	0.11
A1+9+11	10	1	57	1	74	10	36	4	0.69	0.39
A1+7+9	8	1	76	2	66	10	36	4	0.65	0.34
A1+5+7	6	1	101	1	77	10	36	3	0.61	0.33
A1+3+5	4	1	99	1	116	9	33	3	0.65	0.17
A2+2+3	2.5	0.5	73.3	0.2	134	6	20	2	0.86	0.12
A2+1+2	1.5	0.5	71	1	136	6	20	2	0.86	0.11
AGKTUP	0.55	0.25	132	2	259	7	17	1	0.84	0.06
A2+0cmrojo	0.15	0.1	642	1	3497	11	17	1	0.95	0.01
AGKTDOWN	-0.25	0.25	106	1	128	6	25	2	0.81	0.11
A1-0-3	-1.5	1.5	62	3	57	10	32	3	0.83	0.47
A1-0-5a	-2.5	2.5	24	3	41	9	39	7	0.67	0.61
A1-5-10	-7.5	2.5	25	4	33	9	37	4	0.72	0.94
A1-10-13	-11.5	1.5	29	1	18	6	42	13	0.57	0.54
A1-15-20	-17.5	2.5	31	2	37	6	42	8	0.54	0.28
A1-25-35	-30	2.5	33	3	61	9	38	4	0.65	0.42
A1-35-40	-37.5	2.5	30	2	43	6	42	4	0.56	0.23
esfFe-O	0.15	0.1	505	12	1290	41	32	2	0.28	0.02

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la lámina de impacto; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.2. Parámetros magnéticos de las muestras de Caravaca.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	IRM _{500mT} ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H _{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	S _{100mT}	$\Delta S_{100\text{mT}}$
CA1+57+60	58.5	1.5	21.5	0.3	35	6	33	3	0.85	0.32
CA1+55+57	56	1	20.3	0.3	38	6	31	3	0.86	0.28
CA1+53+55	54	1	21.9	0.2	37	6	31	3	0.84	0.28
CA1+50+53	51.5	1.5	20.7	0.1	39	6	32	2	0.84	0.28
CA1+47+50	48.5	1.5	24.0	0.3	44	5	32	3	0.85	0.22
CA1+45+47	46	1	22.1	0.2	31	5	33	4	0.81	0.33
CA1+43+45	44	1	25.5	0.2	44	6	33	3	0.84	0.26
CA1+40+43	41.5	1.5	24.1	0.2	47	6	33	3	0.83	0.22
CA1+37+40	38.5	1.5	26.9	0.3	46	6	33	4	0.80	0.22
CA1+35+37	36	1	27.3	0.4	40	6	34	4	0.81	0.28
CA1+33+35	34	1	26.5	0.3	39	6	35	6	0.77	0.27
CA1+30+32	31	1	29.7	0.4	43	5	34	4	0.80	0.24
CA1+27+30	28.5	1.5	37.7	0.4	49	6	35	4	0.72	0.22
CA1+25+27	26	1	33.7	0.2	46	6	36	4	0.71	0.24
CA1+23+25	24	1	41.4	0.2	50	6	36	4	0.71	0.19
CA1+20+22	21	1	31.7	0.6	46	6	35	3	0.77	0.22
CA1+17+20	18.5	1.5	36.2	0.2	45	5	39	5	0.65	0.22
CA1+15+17	16	1	47.5	0.4	44	6	38	6	0.68	0.24
CA1+12+15	13.5	1.5	52.8	0.4	69	5	28	3	0.77	0.16
CA1+10+12	11	1	53.0	0.3	60	6	30	3	0.73	0.19
CA1+8+10	9	1	47.9	0.3	56	6	34	4	0.69	0.18
CA1+6+8	7	1	76.2	0.5	34	6	42	6	0.58	0.30
CA1+4+6	5	1	71.7	0.4	33	6	39	6	0.60	0.31
CA1+2+4	3	1	90.3	0.3	42	6	39	6	0.62	0.25
CAKTUP	0.55	0.25	197	2	2092	6	19	2	0.94	0.01
CA1 0 KTR	0.15	0.15	727	2	3277	11	14	1	0.99	0.01
CAKTDOWN	-0.25	0.25	56	2	23	6	36	6	0.66	0.45
CA1 0-2	-1	1	42.8	0.5	35	7	26	5	0.75	0.36
CA1-3-5	-4	1	35.0	0.4	29	6	38	7	0.64	0.39
CA1-5-10	-7.5	2.5	34.6	0.3	27	6	30	6	0.69	0.38
CA1-10-15	-12.5	2.5	30.9	0.6	25	6	36	6	0.69	0.45
CA1-15-20	-17.5	2.5	31.2	0.2	22	6	38	6	0.69	0.49
CA1-20-25	-22.5	2.5	32.0	0.3	25	6	42	6	0.64	0.39
CA1-25-30	-27.5	2.5	32.4	0.5	18	6	52	6	0.50	0.50
CA1-30-35	-32.5	2.5	31.6	0.3	19	6	54	8	0.48	0.51
CA1-35-40	-37.5	2.5	35.1	0.5	22	7	42	9	0.62	0.45
CA1-40-45	-42.5	2.5	34.8	0.7	18	6	52	5	0.53	0.50
CA1-45-50	-47.5	2.5	34	1	24	6	44	3	0.61	0.39
CA1-50-55	-52.5	2.5	33.4	0.4	27	6	48	4	0.60	0.41
CA1-55-60	-57.5	2.5	31.1	0.6	27	6	50	3	0.56	0.39

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la lámina de impacto; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.3. Parámetros magnéticos de las muestras de Zumaya.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$ τ	$\Delta S_{100\text{mT}}$ τ
ZU+14+16	15	1	51	1	37	5	37	3	0.93	0.31
ZU+7+8 calcita	7.5	0.5	47	1	64	5	63	6	-0.11	0.15
ZU+6+7	6.5	0.5	77	4	127	6	40	3	0.45	0.09
ZU+4+6	5	1	76.9	0.5	115	6	39	2	0.53	0.11
ZU+2+3	2.5	0.5	85.3	0.8	185	2	41	3	0.50	0.07
ZU+1.5+2	1.75	0.25	90.1	0.5	228	2	34	2	0.61	0.06
ZU+1+1.5	1.25	0.25	100	2	340	3	33	2	0.64	0.04
ZU+0.5+1	0.75	0.25	107	2	462	2	32	2	0.78	0.04
ZU+0.1+0.5	0.3	0.2	114	2	391	26	23	2	0.87	0.03
ZU+0+0.1 lam.	0.05	0.05	500	10	4134	4	21	1	0.93	0.01
ZU-0-0.5 calcita	-0.25	0.25	78	1	265	2	22	2	0.93	0.05
ZU -1-2 calcita	-1.5	0.5	52	2	51	5	65	4	0.05	0.20
ZU-1-3	-2	1	38	1	111	5	58	4	0.38	0.14
ZU-4-7	-5.5	1.5	67.8	0.9	53	6	38	3	0.89	0.24
ZU-7-10	-8.5	1.5	54.3	0.4	115	6	39	2	0.86	0.13

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la lámina de impacto; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.4. Parámetros magnéticos de las muestras de Sopelana.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
SO+35+40	37.5	2.5	17.0	0.5	48	5	44	3	0.43	0.22
SO+30+35	32.5	2.5	50.2	0.7	158	6	51	3	0.34	0.09
SO+27+29	28	1	53.9	0.5	102	6	58	3	0.16	0.12
SO+20+22	21	1	134.9	0.7	1484	6	31	1	0.77	0.03
SO+18+20	19	1	129.3	0.5	1293	6	31	2	0.81	0.03
SO+16+18	17	1	200.3	0.3	2893	7	31	2	0.84	0.02
SO+14+16	15	1	250.4	0.6	1833	6	32	1	0.76	0.03
SO+12+14	13	1	108.4	0.2	1702	7	31	2	0.75	0.03
SO+10+12	11	1	137.7	0.6	1868	7	27	2	0.80	0.02
SO+8+10	9	1	108.4	0.4	605	6	33	2	0.67	0.04
SO+6+8	7	1	159.5	0.7	1551	7	37	2	0.74	0.03
SO+4+6	5	1	178.4	0.7	1095	6	32	2	0.75	0.03
SO+2+4	3	1	185.4	0.6	1578	7	31	2	0.77	0.03
SO+0+2	1	1	181.0	0.6	2041	8	29	2	0.79	0.02
SO-0-2	-1	1	70.4	0.3	843	9	37	2	0.54	0.03
SO-7-10	-8.5	1.5	45.0	0.3	380	8	51	2	0.31	0.05
SO-16-20	-18	2	45.2	0.5	584	8	36	2	0.57	0.03

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la arcilla del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.5. Parámetros magnéticos de las muestras de El Kef-1.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
KEF1+130+150	140	10	54.9	0.4	23	6	53	9	0.28	0.33
KEF1+90+100	95	5	70.8	0.3	55	6	100	12	0.01	0.12
KEF1+80+90	85	5	72.9	0.4	47	5	100	10	0.02	0.11
KEF1+70+80	75	5	75.3	0.3	40	6	81	13	0.05	0.14
KEF1+60+70	65	5	78.9	0.3	29	6	62	14	0.09	0.23
KEF1+50+60	55	5	84.0	0.5	33	5	74	10	0.09	0.22
KEF1+45+50	47.5	2.5	84.7	0.4	55	6	120	20	-0.06	0.12
KEF1+40+45	42.5	2.5	79.7	0.3	58	6	127	14	-0.07	0.10
KEF1+35+40	37.5	2.5	79.4	0.7	68	6	159	13	-0.16	0.11
KEF1+30+35	32.5	2.5	82.9	0.2	172	6	195	8	-0.24	0.05
KEF1+25+30	27.5	2.5	85.4	0.3	93	5	159	9	-0.17	0.08
KEF1+20+25	22.5	2.5	96.2	0.4	262	7	205	9	-0.24	0.03
KEF1+18+20	19	1	91.2	0.7	177	6	196	17	-0.23	0.05
KEF1+16+18	17	1	88.6	0.5	28	6	59	8	0.17	0.25
KEF1+14+16	15	1	100.2	0.4	104	6	157	7	-0.17	0.08
KEF1+12+14	13	1	107.2	0.5	185	6	170	6	-0.21	0.05
KEF1+10+12	11	1	109.4	0.3	64	6	177	15	-0.22	0.11
KEF1+8+10	9	1	87.1	0.4	39	6	85	15	0.06	0.18
KEF1+6+8	7	1	94.3	0.5	97	6	154	10	-0.15	0.08
KEF1+5+6	5.5	0.5	88.2	0.8	95	6	180	20	-0.20	0.08
KEF1+4+5	4.5	0.5	84.5	0.3	11	6	45	9	0.49	0.77
KEF1+3+4	3.5	0.5	84.5	0.3	15	6	48	10	0.41	0.58
KEF1+2+3	2.5	0.5	101.8	0.3	13	6	39	10	0.50	0.67
KEF1+1+2	1.5	0.5	87.1	0.4	20	6	30	7	0.57	0.48
KEF1+0+1R	0.5	0.5	145.3	0.3	3416	7	368	3	-0.90	0.01
KEF1+0+1VR	0.5	0.5	92.1	0.1	355	6	333	11	-0.72	0.03
KEF1-0-1	-0.5	0.5	69.1	0.4	37	5	97	14	0.00	0.16
KEF1-1-2	-1.5	0.5	61.2	0.5	6	6	48	17	0.34	1.21
KEF1-2-3	-2.5	0.5	53.6	0.5	12	6	41	7	0.55	0.78
KEF1-3-4	-3.5	0.5	57.6	0.5	12	6	39	7	0.68	0.86
KEF1-4-5	-4.5	0.5	60.5	0.3	14	6	44	9	0.58	0.74
KEF1-5-7	-6	1	57.6	0.3	12	6	49	11	0.33	0.69
KEF1-7-9	-8	1	59.0	0.5	11	6	48	10	0.62	0.92
KEF1-9-11AR	-10	1	57.0	0.3	100	6	183	16	-0.17	0.07
KEF1-11-13	-12	1	58.4	0.3	109	6	196	18	-0.24	0.09
KEF1-13-15	-14	1	62.7	0.4	148	6	214	13	-0.30	0.05
KEF1-15-20	-17.5	2.5	61.3	0.5	192	6	232	19	-0.37	0.06
KEF1-20-25	-22.5	2.5	63.0	0.1	32	6	90	50	0.04	0.21
KEF1-25-30	-27.5	2.5	59.5	0.6	8	6	36	8	0.48	1.09
KEF1-30-35AR	-32.5	2.5	38.4	0.3	134	6	222	14	-0.32	0.07
KEF1-35-40	-37.5	2.5	57.3	0.8	5	7	34	8	0.32	1.53
KEF1-40-50	-45	5	58.8	0.9	11	6	31	7	0.70	0.99

Nota 1: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la lámina de impacto; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Nota 2: En el nombre de las muestras, AR indica la presencia de nódulos de material rojizo; VR indica la muestra total de la lámina de impacto (material rojizo+arcilla oscura+fragmentos de yeso); R indica el extracto de material rojizo de la lámina de impacto.

Tabla A.1.6. Parámetros magnéticos de las muestras de El Kef-2.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
KEF2+130+140	135	5	76.1	0.5	21	6	39	7	0.76	0.60
KEF2+90+100	95	5	78.2	0.4	19	6	35	6	0.62	0.55
KEF2+70+80	75	5	84.5	0.5	19	6	32	7	0.72	0.57
KEF2+50+60	55	5	105	1	32	6	58	9	0.24	0.27
KEF2+40+50	45	5	103.2	0.6	203	6	191	5	-0.20	0.04
KEF2+30+35	32.5	2.5	114.1	0.3	210	7	182	5	-0.18	0.04
KEF2+25+30	27.5	2.5	110.2	0.3	110	7	131	5	-0.06	0.06
KEF2+20+25	22.5	2.5	102.8	0.5	87	7	128	6	-0.06	0.09
KEF2+15+20	17.5	2.5	95.4	0.6	47	6	64	6	0.14	0.16
KEF2+13+15AR	14	1	78	1	57	6	109	9	0.01	0.10
KEF2+11+13	12	1	92.5	0.3	22	6	32	5	0.70	0.51
KEF2+9+11	10	1	94.4	0.9	179	7	175	8	-0.16	0.05
KEF2+7+9	8	1	89.3	0.3	69	7	93	11	0.03	0.10
KEF2+5+7	6	1	87.4	0.5	23	6	33	7	0.55	0.39
KEF2+4+5	4.5	0.5	92.6	0.2	206	7	186	8	-0.16	0.03
KEF2+3+4	3.5	0.5	78.5	0.6	34	6	41	7	0.36	0.25
KEF2+2+3	2.5	0.5	79.0	0.7	31	6	30	5	0.57	0.30
KEF2+1+2	1.5	0.5	79.3	0.3	85	7	54	8	0.14	0.10
KEF2+0+1R	0.55	0.15	312	12	1928	7	249	2	-0.41	0.01
KEF2+0+1AYR	0.5	0.5	86.8	0.5	189	6	25	3	0.37	0.04
KEF2-0-2	-1	1	81.2	0.5	99	6	67	7	0.07	0.07
KEF2-2-4	-3	1	58.1	0.3	46	6	82	14	0.08	0.14
KEF2-4-6	-5	1	58.5	0.3	30	6	49	10	0.25	0.27
KEF2-6-8	-7	1	53.2	0.5	44	6	92	12	0.05	0.17
KEF2-8-10	-9	1	52.3	0.5	50	6	90	14	0.04	0.13
KEF2-10-15	-12.5	2.5	54.7	0.5	63	7	111	15	-0.03	0.11
KEF2-15-20	-17.5	2.5	53.3	0.3	18	6	34	7	0.68	0.60
KEF2-20-25	-22.5	2.5	54.7	0.4	15	6	36	10	0.53	0.62
KEF2-25-30	-27.5	2.5	55.6	0.4	70	7	132	13	-0.09	0.10
KEF2-30-40	-35	5	59.7	0.6	195	6	198	6	-0.26	0.05
KEF2-40-50	-45	5	58.6	0.6	61	6	104	9	-0.01	0.12
KEF2-50-60	-55	5	64.6	0.5	72	6	80	13	0.07	0.09

Nota 1: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la lámina de impacto; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Nota 2: En el nombre de las muestras, AYR indica la muestra total de la lámina de impacto (material rojizo+fragmentos de yeso); R indica el extracto de material rojizo de la lámina de impacto; y AR indica la presencia de nódulos de material rojizo.

Tabla A.1.7. Parámetros magnéticos de las muestras de Stevns Klint.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
SK-IIIB	2.5	1.5	19.2	1.5	404	12	28	2	0.81	0.06
SK-IIIA	0.5	0.5	96.7	0.7	414	13	25	2	0.84	0.06
SK-II	-1	1	19.0	0.5	334	12	22	2	0.87	0.07

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa IIIA; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.8. Parámetros magnéticos de las muestras de Woodside Creek.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
WC+200+205	202.5	2.5	18.3	1.6	16	6	33	5	0.70	0.65
WC+100+105	102.5	2.5	9.2	0.5	69	6	24	2	0.91	0.17
WC+80+85	82.5	2.5	7.2	1.0	7	6	33	7	0.79	1.65
WC+55+60	57.5	2.5	8.0	0.6	26	6	25	3	0.85	0.41
WC+44+50	47	3	10.7	0.6	72	7	22	4	0.87	0.16
WC+30.5+34.5	32.5	2	10.1	1.3	67	6	26	3	0.84	0.18
WC+26.5+30.5	28.5	2	6.4	1.1	51	6	23	2	0.88	0.24
WC+25+26.5	25.75	0.75	10.5	1.1	16	6	25	4	0.85	0.68
WC+22+25	23.5	1.5	8.0	1.2	11	6	31	5	0.76	0.88
WC+19+22	20.5	1.5	9.4	0.9	18	6	21	3	0.85	0.60
WC+17+19	18	1	12.3	0.9	12	6	33	6	0.86	0.93
WC+15+17	16	1	10.1	0.6	11	6	43	5	0.73	1.07
WC+12+15	13.5	1.5	8.9	1.2	11	6	35	4	0.80	0.92
WC+9+12	10.5	1.5	15.6	0.7	15	6	35	7	0.72	0.69
WC+7+9	8	1	5.7	0.8	29	6	25	5	0.86	0.40
WC+5+7	6	1	15.6	0.5	19	6	32	4	0.83	0.58
WC+3+5	4	1	21.9	0.5	28	6	34	3	0.83	0.39
WC+1+3	2	1	49.4	0.6	33	7	29	4	0.78	0.39
WC+0+1	0.5	0.5	75.1	0.7	107	6	16.6	1.6	0.89	0.12
WC-0-0.5	-0.25	0.25	53.9	1.6	68	7	21	2	0.86	0.20
WC-0-1	-0.5	0.5	12.0	0.2	14	6	26	4	0.83	0.82
WC-1-3	-2	1	10.7	0.7	42	5	20	3	0.91	0.27
WC-3-6	-4.5	1.5	10.8	0.4	30	6	39	4	0.59	0.32
WC-6-9	-7.5	1.5	10.1	0.4	15	6	18	5	0.99	0.76
WC-10-12	-11	1	7.3	0.3	51	6	22	2	0.77	0.23
WC-17-20	-18.5	1.5	13.3	0.3	135	6	19	2	0.94	0.09
WC-36-40	-38	2	8.2	0.2	18	6	22	3	0.92	0.64
WC-55-60	-57.5	2.5	5.3	0.5	23	9	28	5	0.85	0.69
WC-85-90	-87.5	2.5	9.7	0.5	24	5	30	6	0.70	0.40
WC-130-135	-132.5	2.5	14.8	0.4	14	6	31	5	0.81	0.77

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la arcilla del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.9. Parámetros magnéticos de las muestras de Flaxbourne River.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
FR+120+125	122.5	2.5	30.6	1.8	16	6	38	7	0.74	0.69
FR+87+92	89.5	2.5	30.2	1.4	7	7	61	12	0.53	1.36
FR+70+75	72.5	2.5	50.3	0.8	10	6	59	14	0.70	0.96
FR+46+50	48	2	34.0	1.0	11	6	47	10	0.72	0.93
FR+38+41	39.5	1.5	47.2	0.8	14	6	52	8	0.61	0.71
FR+32+35	33.5	1.5	38.0	0.6	11	6	51	6	0.78	1.02
FR+28+29	28.5	0.5	40.1	0.6	13	6	51	8	0.73	0.79
FR+26+28	27	1	34.2	0.9	9	6	55	10	0.80	1.19
FR+25+26	25.5	0.5	38.3	0.9	11	7	50	12	0.63	0.84
FR+23+25	24	1	29.7	0.6	8	6	54	8	0.77	1.20
FR+22+23	22.5	0.5	40.6	0.9	13	6	57	11	0.63	0.78
FR+21+22	21.5	0.5	32.9	0.9	8	6	53	7	0.84	1.27
FR+19+21	20	1	43.8	0.5	15	6	55	8	0.71	0.69
FR+17+19	18	1	41.3	1.0	15	6	52	8	0.62	0.69
FR+15+17	16	1	36.2	0.4	10	6	47	9	0.74	1.02
FR+13+15	14	1	38.6	0.8	14	6	39	4	0.93	0.84
FR+10+13	11.5	1.5	26.3	0.4	6	6	55	14	0.73	1.85
FR+8+10	9	1	40.4	0.4	8	6	50	13	0.70	1.26
FR+5+7	6	1	22.8	0.5	5	6	45	24	0.85	1.91
FR+2.5+5	3.75	1.25	25.7	0.6	8	6	44	7	0.74	1.22
FR+1.5+2.5	2	0.5	41.4	0.5	12	6	40	18	0.77	0.90
FR+0.5+1.5	1	0.5	36.7	0.7	10	6	37	9	0.70	0.96
FR+0+0.5	0.25	0.25	55.2	1.0	21	6	38	5	0.78	0.50
FR-0-1	-0.5	0.5	17.1	0.2	14	6	48	15	0.67	0.72
FR-1-3	-2	1	11.2	0.5	12	6	45	6	0.63	0.76
FR-3-5	-4	1	10.6	0.3	12	6	42	7	0.73	0.90
FR-5-8	-6.5	1.5	10.3	0.5	11	6	42	6	0.76	0.96
FR-10-15	-12.5	2.5	10.0	0.4	8	6	40	7	0.96	1.44
FR-15-20	-17.5	2.5	9.9	0.5	7	6	43	11	0.94	1.81
FR-25-30	-27.5	2.5	10.2	0.3	11	6	37	4	0.87	1.08
FR-35-50	-42.5	7.5	1.0	0.3	10	6	44	5	0.75	1.14
FR-70-75	-72.5	2.5	12.4	0.5	24	6	43	3	0.63	0.40
FR-90-95	-92.5	2.5	12.8	0.3	8	6	44	9	0.82	1.36
FR-125	-127.5	2.5	13.2	0.3	14	6	40	4	0.84	0.76

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la arcilla del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.10. Parámetros magnéticos de las muestras de Branch Stream.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
BS+135+140	137.5	2.5	10.1	0.6	11	6	27	12	0.72	1.00
BS+90+95	92.5	2.5	2.5	0.8	34	6	44	6	0.46	0.27
BS+58+61	59.5	1.5	5.2	0.5	23	6	52	5	0.47	0.40
BS+31+34	32.5	1.5	6.7	1.5	21	6	38	7	0.66	0.56
BS+27+31	29	2	6.0	0.4	38	6	32	9	0.89	2.92
BS+26+27	26.5	0.5	16.5	1.1	57	5	64	10	0.33	0.16
BS+24+26	25	1	3.7	0.8	24	6	26	5	0.68	0.45
BS+22+24	23	1	5.0	0.3	24	6	25	5	0.79	0.47
BS+21+22	21.5	0.5	27.8	0.9	138	6	91	3	0.08	0.09
BS+18+21	19.5	1.5	8.1	0.5	126	5	56	3	0.44	0.09
BS+15+18	16.5	1.5	5.4	0.4	28	6	18	3	0.80	0.38
BS+12+15	13.5	1.5	8.4	0.9	17	6	38	5	0.59	0.54
BS+10+12	11	1	8.9	0.6	12	6	45	8	0.45	0.69
BS+9+10	9.5	0.5	54.1	0.5	27	6	44	6	0.62	0.36
BS+8+10	9	1	46.8	0.9	25	6	47	6	0.63	0.42
BS+8+9	8.5	0.5	48.9	0.6	24	6	42	6	0.69	0.46
BS+7.5+8	7.75	0.25	23.1	2	9	6	39	9	0.62	1.23
BS+6+8	7	1	8.1	0.8	13	6	31	7	0.92	0.88
BS+4+6	5	1	32.1	0.3	26	6	47	8	0.62	0.38
BS+2+4	3	1	13.5	0.6	78	6	62	7	0.37	0.13
BS+1+2	1.5	0.5	15.7	0.5	161	6	97	8	0.03	0.09
BS+0+1	0.5	0.5	59.2	0.3	534	6	67	2	0.30	0.06
BS-0-3	-1.5	1.5	-1.7	0.3	4	6	29	10	1.06	2.83
BS-3-5	-4	1	-1.0	0.5	6	6	32	11	0.71	1.65
BS-6-11	-8.5	2.5	-2.3	0.3	0.7	6	-	-	-	-
BS-11-16	-13.5	2.5	-3.3	0.9	2	6	-	-	-	-
BS-25-30	-27.5	2.5	1.5	1.7	100	6	50	5	0.48	0.13
BS-35-38	-36.5	1.5	2.9	0.4	13	6	61	14	0.44	0.67
BS-45-47	-46	1	0.8	0.3	-3	5	-	-	-	-
BS-57-62	-59.5	2.5	-2.4	0.5	20	5	20	4	0.77	0.54
BS-87-92	-89.5	2.5	-0.7	0.3	47	5	8.1	1.4	0.94	0.25
BS-137-142	-139.5	2.5	-0.3	0.6	-1	6	-	-	-	-

Nota 1: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la arcilla del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Nota 2: Para las muestras con valores de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ extremadamente bajos (menores que $2 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$), no se pudieron calcular H_{cr} ni $S_{100\text{mT}}$, por lo que en las celdas correspondientes aparecen guiones.

Tabla A.1.11. Parámetros magnéticos de las muestras de Mead Stream.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
MS+95+100	97.5	2.5	4.9	1.3	91	7	52	2	0.54	0.13
MS+63+66	64.5	1.5	4.6	1.1	41	6	44	4	0.63	0.24
MS+46+49	47.5	1.5	4.8	1.3	28	6	47	7	0.60	0.35
MS+36+38	37	1	7.7	0.4	36	6	67	9	0.32	0.24
MS+34+36	35	1	8.2	0.7	79	7	44	9	0.14	0.10
MS+32+34	33	1	23.8	0.4	35	7	46	9	0.63	0.33
MS+31+32	31.5	0.5	7.6	0.7	133	6	68	3	0.35	0.10
MS+25+27	26	1	5.0	0.7	46	6	67	7	0.42	0.23
MS+17+20	18.5	1.5	4.5	0.5	39	6	48	7	0.58	0.23
MS+13+15	14	1	3.0	0.5	26	6	26	6	0.80	0.45
MS+8+10	9	1	0.3	1.5	12	6	34	7	0.79	1.02
MS+6+8	7	1	3.4	0.5	135	6	41	2	0.70	0.11
MS+4+6	5	1	1.8	0.5	28	6	49	16	0.55	0.33
MS+3+4	3.5	0.5	3.3	0.4	20	6	45	8	0.55	0.43
MS+2+3	2.5	0.5	3.3	0.3	47	7	54	7	0.50	0.22
MS+1+2	1.5	0.5	70.3	0.2	1083	6	56	2	0.51	0.06
MS+0+1	0.5	0.5	90.4	0.3	1971	6	58	2	0.51	0.06
MS-0-1.5	-0.75	0.75	5.7	0.6	19	6	35	5	0.74	0.55
MS-1.5-3	-2.5	0.75	6.6	0.6	39	6	33	3	0.72	0.26
MS-3-5	-4	1	6.3	0.2	35	7	35	3	0.73	0.31
MS-5-7	-6	1	19.7	0.5	35	5	29	2	0.83	0.33
MS-7-9	-8	1	0.6	0.6	28	6	36	4	0.67	0.38
MS-9-11	-10	1	-0.7	0.3	19	6	41	7	0.55	0.48
MS-11-13	-12	1	0.9	0.4	18	6	30	5	0.78	0.61
MS-13-15	-14	1	2.6	0.6	20	6	51	7	0.65	0.49
MS-24-26	-25	1	-0.2	0.4	29	6	49	5	0.60	0.34
MS-38-41	-39.5	1.5	0.3	0.5	12	6	33	7	0.65	0.80
MS-49-52	-50.5	1.5	2.1	0.8	100	6	40	3	0.72	0.12
MS-85-90	-87.5	2.5	14.3	0.6	227	6	17	3	0.84	0.06

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la arcilla del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.12. Parámetros magnéticos de las muestras de Mid-Waipara River (campo).

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
WRC+400	410	5	31.2	1.3	31	6	26	6	0.73	0.41
WRC+300	300	5	66.6	0.5	34	6	27	6	0.69	0.34
WRC+100	100	5	81.4	0.7	36	6	29	6	0.76	0.31
WRC+52+55	53.5	1.5	95.0	0.3	38	6	31	8	0.74	0.29
WRC+39+41	40	1	71.7	0.3	32	6	36	8	0.73	0.34
WRC+28+31	29.5	1.5	80.3	0.5	41	6	29	6	0.74	0.29
WRC+24+27	25.5	1.5	78.4	0.5	34	6	38	9	0.61	0.33
WRC+15+18	16.5	1.5	94.3	0.9	44	6	30	4	0.73	0.24
WRC+12+15	13.5	1.5	99.9	0.2	43	5	31	6	0.74	0.23
WRC+9+11	10	1	110.2	0.3	28	6	44	6	0.62	0.37
WRC+7+9	8	1	122.0	0.3	29	6	47	6	0.57	0.32
WRC+6+7	6.5	0.5	117.2	0.8	33	6	47	6	0.61	0.35
WRC+5+6	5.5	0.5	108.0	0.7	35	6	39	6	0.70	0.32
WRC+4+5	4.5	0.5	122.3	0.6	38	6	45	6	0.70	0.32
WRC+3+4	3.5	0.5	110.7	0.4	58	6	36	4	0.76	0.20
WRC+2+3	2.5	0.5	97.8	0.9	37	6	43	5	0.69	0.31
WRC+1+2	1.5	0.5	90.6	0.5	35	6	41	4	0.67	0.27
WRC+0+1	0.5	0.5	108.8	0.9	38	6	42	5	0.70	0.30
WRC-0-3	-1.5	1.5	95.5	0.3	38	6	41	6	0.72	0.29
WRC-3-6	-4.5	1.5	91.1	0.4	37	6	42	6	0.68	0.32
WRC-6-10	-8	2	80.6	0.5	37	6	41	5	0.71	0.32
WRC-10-15	-12.5	2.5	82.4	0.3	29	6	42	5	0.77	0.41
WRC-15-20	-17.5	2.5	95.7	0.3	29	6	41	6	0.69	0.35
WRC-20-25	-22.5	2.5	71.7	0.5	21	6	33	6	0.80	0.50
WRC-25-30	-27.5	2.5	75.2	0.3	28	6	37	5	0.69	0.37
WRC-30-35	-32.5	2.5	75.1	0.3	29	6	36	5	0.76	0.37
WRC-55-60	-57.5	2.5	77.4	0.2	36	6	33	4	0.76	0.29
WRC-80-85	-82.5	2.5	71.8	0.2	33	6	37	4	0.73	0.31
WRC-110	-110	5	81.0	0.2	35	6	34	4	0.77	0.30
WRC-200	-200	5	61.3	0.2	46	6	35	3	0.77	0.26
WRC+0+5(*)	2.5	2.5	95.4	0.7	38	6	42	6	0.65	0.28

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa ferruginosa del límite K-T; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

(*): La muestra WRC+0+5 corresponde a material de los primeros 5 cm de la capa ferruginosa del límite K-T, recogido tras retirar material superficial hasta una profundidad de aproximadamente 40 cm.

Tabla A.1.13. Parámetros magnéticos de las muestras de Mid-Waipara River (testigo).

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
WRS29	49	1	112.4	0.1	60	6	29	4	0.79	0.18
WRS28	47	1	114.0	0.1	74	6	25	3	0.84	0.16
WRS27	45	1	101.8	0.1	40	5	38	7	0.73	0.28
WRS26	43	1	95.5	0.1	51	7	30	5	0.77	0.24
WRS25	41	1	78.3	0.1	37	6	38	5	0.69	0.31
WRS24	39	1	80.2	0.1	43	6	35	6	0.71	0.25
WRS23	37	1	118.3	0.1	58	6	37	5	0.71	0.19
WRS22	35	1	98.8	0.1	40	6	39	7	0.71	0.30
WRS21	33	1	98.0	0.1	44	6	36	6	0.75	0.27
WRS20	31	1	123.4	0.1	36	6	41	5	0.69	0.30
WRS19	29.5	0.5	129.9	0.3	32	6	41	9	0.64	0.32
WRS18	28.5	0.5	115.3	0.2	31	6	40	7	0.71	0.36
WRS17	27.5	0.5	120.5	0.2	38	6	42	8	0.67	0.29
WRS16	26.5	0.5	120.4	0.2	34	6	41	5	0.64	0.32
WRS15	25.5	0.5	126.0	0.3	36	6	42	7	0.68	0.29
WRS14	24.5	0.5	123.8	0.2	49	6	42	6	0.69	0.23
WRS13	23.5	0.5	131.4	0.3	33	6	45	7	0.65	0.32
WRS12	22.5	0.5	137.1	0.3	39	6	44	5	0.62	0.30
WRS11	21	1	115.0	0.1	51	6	35	5	0.74	0.22
WRS10	19	1	117.7	0.1	41	6	40	6	0.66	0.24
WRS9	17	1	92.6	0.1	64	6	40	5	0.66	0.18
WRS8	15	1	97.7	0.1	68	7	37	3	0.72	0.19
WRS7	13	1	97.7	0.1	43	6	43	6	0.68	0.26
WRS6	11	1	110.9	0.1	44	6	44	5	0.64	0.24
WRS5	9	1	100.3	0.1	43	6	43	6	0.63	0.25
WRS4	7	1	97.2	0.1	81	7	49	6	0.54	0.16
WRS3	5	1	107.6	0.1	59	6	43	7	0.67	0.21
WRS2	3	1	112.1	0.1	46	6	40	5	0.69	0.25
WRS1	1	1	92.1	0.1	40	6	43	5	0.69	0.31

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base del testigo (la capa ferruginosa del límite K-T se sitúa aproximadamente entre los 25 y los 29 cm); ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.14. Parámetros magnéticos de las muestras de Moody Creek Mine.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
MCM+105+110	107.5	2.5	145.3	0.9	19	8	303	29	-0.97	1.09
MCM+34+36	35	1	28.9	0.5	1	7	-	-	-	-
MCM+28+30	29	1	56.7	0.4	11	6	26	7	1.13	1.36
MCM+26+28	27	1	49.0	0.2	-2	6	-	-	-	-
MCM+24+26	25	1	50.4	0.3	-6	6	-	-	-	-
MCM+22+24	23	1	44.5	0.3	-11	6	-	-	-	-
MCM+20+22	21	1	54.8	0.2	11	6	9	1	1.27	1.41
MCM+18+20	19	1	53.7	0.4	5	6	30	13	0.77	2.16
MCM+16+18	17	1	52.8	0.6	5	6	28	8	0.95	2.77
MCM+13+16	14.5	1.5	43.7	0.4	8	6	12	5	0.94	1.26
MCM+11+13	12	1	39.8	0.2	5	6	32	8	0.73	2.75
MCM+10+11	10.5	0.5	48.9	0.2	1	6	-	-	-	-
MCM+9+10	9.5	0.5	5.8	0.3	2	7	-	-	-	-
MCM+8+9	8.5	0.5	0.6	0.3	44	7	54	5	0.62	0.28
MCM+7+8	7.5	0.5	-4.0	0.5	15	8	78	9	0.26	0.87
MCM+6+7	6.5	0.5	-3.8	0.6	2	8	-	-	-	-
MCM+5+6	5.5	0.5	-1.0	0.8	8	7	28	14	0.44	1.49
MCM+4+5	4.5	0.5	3.4	0.5	2	7	-	-	-	-
MCM+3+4	3.5	0.5	2.2	0.3	-2	7	-	-	-	-
MCM+2+3	2.5	0.5	8.7	0.5	2	8	-	-	-	-
MCM+1+2	1.5	0.5	18.2	0.3	20	8	35	7	0.77	0.75
MCM+0+1	0.5	0.5	30.6	0.2	11	6	38	8	0.89	1.38
MCM-0-1	-0.5	0.5	32.1	0.2	3	6	24	9	0.68	3.95
MCM-1-2	-1.5	0.5	46.1	0.2	4	6	33	19	0.38	3.18
MCM-2-3	-2.5	0.5	41.1	0.7	-1	6	-	-	-	-
MCM-3-5	-4	1	57.2	0.3	-1	6	-	-	-	-
MCM-5-7	-6	1	42.9	0.6	2	7	-	-	-	-
MCM-7-10	-8.5	1.5	85.5	0.3	3	6	-	-	-	-
MCM-10-15	-12.5	2.5	65.2	0.3	3	6	30	18	1.50	11.79
MCM-25-30	-27.5	2.5	63.8	0.4	0	6	-	-	-	-

Nota 1: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa de carbón en cuya mitad superior se halla el límite K-T palinológico; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Nota 2: Para las muestras con valores de $\text{IRM}_{500\text{mT}}$ extremadamente bajos (menores que $3 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$), no se pudieron calcular H_{cr} ni $S_{100\text{mT}}$, por lo que en las celdas correspondientes aparecen guiones.

Tabla A.1.15. Parámetros magnéticos de las muestras de Compressor Creek.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
CCK7	4.5	0.5	66.3	0.7	8	6	25	4	0.82	1.36
CCK6	3.5	0.5	61.5	0.3	4	6	14	5	2.15	6.26
CCK5	2.5	0.5	58.9	0.3	10	6	19	7	1.46	1.96
CCK4	1.25	0.75	60.2	0.3	174	12	227	3	-0.52	0.12
CCK3	0.25	0.25	51.2	0.4	265	16	241	2	-0.60	0.10
CCK2	-1	1	30.6	0.3	36	6	102	17	0.01	0.27
CCK1	-3	1	29.6	0.5	26	6	30	7	0.70	0.53

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm el límite K-T palinológico; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología.

Tabla A.1.14. Parámetros magnéticos de las muestras de Blake Nose.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
ODP+38+40	39	1	30	3	61	3	37	3	0.71	0.29
ODP+40+42	41	1	28	4	51	2	43	5	0.64	0.21
ODP+42+44	43	1	29	5	49	3	45	4	0.62	0.23
ODP+46+48	47	1	34	3	52	2	45	4	0.61	0.22
ODP+48+50	49	1	35	3	34	2	39	4	0.49	0.49
ODP+50+52	51	1	22	6	72	3	32	3	0.87	0.18
ODP+52+54	53	1	19	7	7	2	37	5	1.10	6.93
ODP+54+56	55	1	23	4	60	3	34	4	0.84	0.22
ODP+56+58	57	1	48	6	14	1	39	2	0.47	1.86
ODP+58+60	59	1	40	2	50	3	38	5	0.76	0.24
ODP+58+60lim	59.85	0.15	407	32	2481	72	79	5	0.10	0.03
ODP+60+62	61	1	80	7	27	3	40	5	0.33	1.01
ODP+62+64	63	1	79	9	23	5	39	3	0.55	1.34
ODP+66+68	67	1	92	18	157	3	32	2	0.78	0.12
ODP+70+72	71	1	74	5	18	6	38	4	0.52	2.35
ODP+72+74	73	1	80	8	14	4	26	8	1.01	1.19
ODP+74+76	75	1	72	2	25	7	36	5	0.87	1.66
ODP+76+78	77	1	30	3	25	3	38	2	0.80	0.95
ODP+78+80	79	1	34	3	67	3	36	3	0.80	0.18
ODP+80+82	81	1	37	6	71	6	38	4	0.71	0.40
ODP+84+86	85	1	41	3	47	2	41	4	0.72	0.24
ODP+86+88	87	1	38	3	48	3	42	6	0.71	0.26
ODP+90+92	91	1	40	4	20	1	37	4	0.71	1.06

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde el techo del testigo 1049A-17X-2; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa limonítica.

Tabla A.1.15. Parámetros magnéticos de las muestras de El Mimbral.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
MM2+300	551*	5	74.4	1.5	162	7	34	2	0.83	0.08
MM2+17+20	269.5*	1.5	51.3	1.8	158	7	33	2	0.83	0.08
MM2+12+15	264.5*	1.5	50.0	0.5	140	6	34	2	0.82	0.09
MM2+8+10	260*	1	63.3	0.6	97	6	33	3	0.83	0.13
MM2+4+6	256*	1	89	2	124	7	34	2	0.80	0.11
MM2+1+3	253*	1	60.3	0.8	81	6	35	4	0.82	0.14
MM2+0+1	251.5*	0.5	315.5	0.6	2134	84	222	2	-0.46	0.04
MM2-0-1	250.5*	0.5	79.3	0.7	157	7	35	2	0.83	0.09
MM2-1-4	248.5*	1.5	38.6	0.7	278	6	28	2	0.86	0.05
MM2-4-7	245.5*	1.5	49.0	0.6	309	6	36	2	0.80	0.06
MM2-7-9	243*	1	44.8	0.2	215	7	37	2	0.77	0.07
MM2-10-20	236*	5	42.0	0.3	174	7	35	3	0.85	0.08
MM1+145	145	5	33.3	0.5	155	6	36	2	0.81	0.08
MM1+110+112	111	1	37.8	0.3	174	5	35	2	0.80	0.07
MM1+106+110	108	2	86.6	0.5	515	5	35	2	0.75	0.04
MM1+102+106	104	2	42.1	0.4	217	5	33	2	0.81	0.06
MM1+95+100	97.5	2.5	43.2	0.2	181	5	34	2	0.79	0.07
MM1+90+95	92.5	2.5	36.8	0.2	163	5	33	2	0.81	0.07
MM1+85+90	87.5	2.5	54.3	0.3	129	5	33	2	0.83	0.09
MM1+75+80	77.5	2.5	66.9	0.3	146	5	32	2	0.82	0.08
MM1+65+70	67.5	2.5	49.9	0.2	129	5	29	2	0.85	0.09
MM1+55+60	57.5	2.5	58.1	0.3	136	5	30	2	0.83	0.10
MM1+45+50	47.5	2.5	47.2	0.2	97	5	30	2	0.81	0.11
MM1+35+40	37.5	2.5	68.6	0.6	135	5	32	2	0.78	0.09
MM1+25+30	27.5	2.5	97.7	0.6	197	5	29	2	0.80	0.07
MM1+15+20	17.5	2.5	88.4	0.5	467	5	29	2	0.78	0.04
MM1+0+5	2.5	2.5	81.8	0.9	103	5	25	2	0.75	0.10
MM1-0-2	-1	1	74.5	0.4	260	5	34	2	0.77	0.05
MM1-3-5	-4	1	78.8	0.8	603	6	33	2	0.80	0.03
MM1-5-10	-7.5	2.5	95.7	0.7	796	5	31	2	0.82	0.03
MM1-10-15	-12.5	2.5	138.6	0.2	1331	9	32	2	0.69	0.03
MM1-15-20	-17.5	2.5	130.9	0.9	1348	9	36	2	0.66	0.03
MM1-20-25	-22.5	2.5	154.3	0.5	2054	9	35	2	0.73	0.03
MM1-300	-300	5	364	3	7064	22	35	2	0.72	0.02

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa rojiza.

Tabla A.1.16. Datos geoquímicos de abundancia de elementos mayoritarios de El Mimbral.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Al (%)	Ca (%)	Mg (%)	K (%)
MM2+300	551*	5	2.668	520	5.058	12.04	1.63	1.50
MM2+17+20	269.5*	1.5	1.532	870	3.584	24.52	1.11	1.02
MM2+12+15	264.5*	1.5	2.254	850	3.153	23.87	1.19	1.09
MM2+8+10	260*	1	2.539	350	4.999	8.84	1.58	1.88
MM2+4+6	256*	1	3.010	280	6.466	4.34	1.75	2.48
MM2+1+3	253*	1	2.061	464	4.556	12.20	1.31	1.54
MM2+0+1	251.5*	0.5	5.336	408	3.412	10.75	10.10	0.86
MM2-0-1	250.5*	0.5	1.441	440	3.810	11.99	1.05	0.95
MM2-1-4	248.5*	1.5	0.952	700	2.896	18.10	0.87	0.58
MM2-4-7	245.5*	1.5	1.308	430	3.690	10.77	0.55	0.87
MM2-7-9	243*	1	1.237	420	3.530	10.65	0.54	0.83
MM2-10-20	236*	5	1.152	494	3.639	11.71	0.45	0.70
MM1+145	145	5	1.151	360	2.683	11.33	0.40	0.44
MM1+110+112	111	1	1.584	650	2.650	9.93	0.50	0.59
MM1+106+110	108	2	1.367	580	2.015	12.53	0.46	0.54
MM1+102+106	104	2	1.053	420	1.909	14.09	0.43	0.53
MM1+95+100	97.5	2.5	1.173	420	2.702	14.28	0.52	0.56
MM1+90+95	92.5	2.5	1.069	520	2.333	19.37	0.51	0.45
MM1+85+90	87.5	2.5	1.478	800	3.197	22.71	0.87	0.90
MM1+75+80	77.5	2.5	1.395	540	2.744	19.80	0.69	0.58
MM1+65+70	67.5	2.5	1.628	610	3.761	16.89	0.94	1.15
MM1+55+60	57.5	2.5	1.484	690	3.284	23.18	0.83	0.88
MM1+45+50	47.5	2.5	1.388	720	3.183	38.08	0.84	0.95
MM1+35+40	37.5	2.5	2.137	750	3.434	30.26	1.23	0.87
MM1+25+30	27.5	2.5	3.114	700	4.225	21.47	1.91	1.03
MM1+15+20	17.5	2.5	3.150	750	3.914	25.00	1.95	0.83
MM1+0+5	2.5	2.5	1.462	950	2.189	82.59	0.84	0.63
MM1-0-2	-1	1	2.072	530	4.493	11.24	1.13	1.50
MM1-3-5	-4	1	1.774	550	3.793	11.93	0.96	1.19
MM1-5-10	-7.5	2.5	1.970	440	4.085	10.52	1.05	1.28
MM1-10-15	-12.5	2.5	2.140	490	3.679	12.56	1.38	1.25
MM1-15-20	-17.5	2.5	2.024	435	4.367	12.91	1.47	1.21
MM1-20-25	-22.5	2.5	2.088	380	4.368	11.78	1.47	1.31
MM1-300	-300	5	2.396	440	4.322	14.65	1.47	1.14

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa rojiza.

Tabla A.1.17. Datos geoquímicos de abundancia de elementos traza de El Mimbral (A). Todas las concentraciones están en ppm.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Y	Nb	Ta	Zr	Hf	Mo
MM2+300	551*	5	31.896	63.997	4.191	0.884	547.452	234.988	10.859	98.738	39.230	16.630	33.873	36.076	252.252	11.504	15.329	4.477	0.442	58.552	1.683	1.955
MM2+17+20	269.5*	1.5	19.055	42.885	2.390	0.653	608.471	185.085	8.913	59.298	23.834	15.687	29.927	29.463	226.863	7.838	14.134	3.108	0.404	40.511	1.248	1.964
MM2+12+15	264.5*	1.5	18.314	44.186	2.645	0.795	697.783	7488.396	8.434	69.652	27.677	20.376	32.867	35.316	268.267	8.001	14.488	2.947	0.000	42.249	0.965	4.897
MM2+8+10	260*	1	25.097	76.934	4.193	1.330	512.657	279.535	10.610	105.257	45.129	16.211	36.514	52.469	272.946	13.037	15.688	4.769	0.073	65.768	1.608	2.779
MM2+4+6	256*	1	29.303	106.980	6.131	1.703	346.045	352.017	13.671	135.089	67.553	19.937	34.171	51.870	276.352	18.105	15.627	7.353	0.345	90.771	2.357	2.307
MM2+1+3	253*	1	21.485	63.146	3.410	1.141	534.380	253.946	9.394	97.292	43.260	26.256	32.393	33.573	240.686	11.057	15.451	4.559	0.107	61.111	1.460	3.356
MM2+0+1	251.5*	0.5	16.514	33.720	1.888	1.330	471.446	307.352	5.834	254.633	30.397	22.337	28.539	52.730	245.069	7.112	14.391	2.962	0.000	40.116	0.805	36.435
MM2-0-1	250.5*	0.5	19.890	37.036	2.012	0.740	566.419	213.455	6.222	57.224	28.306	17.413	27.225	27.901	222.404	7.537	13.300	3.301	0.000	43.112	0.920	3.514
MM2-1-4	248.5*	1.5	14.771	21.505	0.979	0.749	590.104	535.180	4.907	34.433	22.424	21.004	22.843	24.631	207.353	4.860	13.903	2.738	0.000	36.024	0.732	3.658
MM2-4-7	245.5*	1.5	19.644	33.875	1.205	0.649	491.042	1127.545	6.026	49.644	27.496	16.762	25.309	10.133	35.328	7.309	12.956	3.508	0.030	46.350	0.981	3.557
MM2-7-9	243*	1	20.305	32.826	1.100	0.815	497.543	1112.336	5.392	48.210	26.333	19.541	24.896	9.694	34.525	7.178	11.827	3.319	0.000	41.907	0.860	4.418
MM2-10-20	236*	5	17.808	29.860	1.951	0.432	540.690	754.584	7.504	48.740	27.532	24.955	25.208	9.774	32.532	6.430	13.244	3.737	0.494	44.431	1.331	3.638
MM1+145	145	5	17.423	19.007	0.960	0.310	634.423	2338.367	4.062	40.627	32.481	31.138	18.593	8.136	33.436	5.549	11.406	2.240	0.000	31.449	0.593	12.898
MM1+110+112	111	1	19.086	25.573	1.983	0.447	407.931	258.101	4.147	60.828	34.692	44.218	27.871	12.212	46.848	7.001	12.155	2.510	0.000	36.146	0.726	8.175
MM1+106+110	108	2	17.396	23.474	1.507	0.598	488.063	154.356	4.778	51.013	27.818	32.274	25.719	10.084	53.749	6.108	11.856	2.286	0.000	32.213	0.562	7.372
MM1+102+106	104	2	15.998	20.867	1.062	0.514	547.486	117.758	7.007	38.802	31.301	32.037	22.029	8.462	29.787	5.512	10.493	2.171	0.000	29.054	0.575	6.860
MM1+95+100	97.5	2.5	19.321	21.991	0.637	0.460	626.125	1057.801	4.954	43.989	26.675	27.753	20.381	8.428	27.679	6.114	10.190	2.231	0.000	32.325	0.563	7.332
MM1+90+95	92.5	2.5	17.011	16.621	0.592	0.433	601.471	166.683	6.445	38.200	35.283	36.665	20.679	11.234	26.212	4.651	11.365	2.218	0.184	36.727	0.716	7.515
MM1+85+90	87.5	2.5	25.295	37.728	1.552	0.795	524.562	85.935	6.423	54.950	19.966	10.498	22.160	8.610	33.678	8.807	10.884	2.961	0.000	37.501	0.744	1.355
MM1+75+80	77.5	2.5	22.577	21.499	0.725	0.684	602.876	103.304	9.129	44.110	30.097	28.058	23.146	14.464	30.407	5.249	12.109	2.380	0.146	37.775	0.765	4.367
MM1+65+70	67.5	2.5	26.552	40.701	1.721	0.772	516.958	133.360	9.940	64.816	32.909	21.244	23.914	15.581	34.887	8.106	14.071	3.537	0.126	55.804	1.272	2.734
MM1+55+60	57.5	2.5	24.747	34.622	1.150	0.898	538.080	132.463	10.455	62.203	24.525	28.721	24.742	10.953	31.342	7.131	11.454	2.767	0.145	37.070	0.710	2.083
MM1+45+50	47.5	2.5	21.807	32.961	0.857	0.543	581.404	2848.516	8.651	45.854	26.203	18.477	20.967	11.211	26.126	5.983	10.760	2.416	0.156	43.981	0.848	2.016
MM1+35+40	37.5	2.5	35.195	29.741	0.604	0.588	508.296	1003.055	10.422	42.107	24.471	17.699	24.173	11.597	37.121	6.496	12.270	2.634	0.176	44.273	0.925	1.750
MM1+25+30	27.5	2.5	54.517	35.896	0.836	0.753	447.459	1376.212	12.907	49.315	28.223	19.029	28.030	9.835	52.931	8.353	13.316	2.907	0.170	56.167	1.123	1.483
MM1+15+20	17.5	2.5	55.467	29.389	0.604	0.836	437.256	212.428	11.946	53.159	27.420	19.957	28.160	13.068	54.264	7.685	13.190	2.765	0.241	51.201	1.069	1.603
MM1+0+5	2.5	2.5	18.927	24.024	0.739	0.556	512.138	51.772	10.725	46.272	24.987	21.108	28.429	79.486	33.111	4.797	11.667	2.374	0.334	36.282	0.796	1.596
MM1-0-2	-1	1	28.246	60.714	2.817	0.911	421.434	104.801	9.210	85.991	29.328	25.431	35.742	57.793	39.995	10.651	10.789	3.703	0.128	47.466	1.004	1.784
MM1-3-5	-4	1	27.472	49.401	2.301	0.978	443.416	103.813	7.507	64.784	27.724	20.050	24.082	17.191	36.508	8.970	11.149	3.353	0.086	46.079	0.922	1.702
MM1-5-10	-7.5	2.5	29.356	55.874	2.702	0.982	425.261	110.455	7.967	70.099	29.887	21.808	26.837	17.356	43.003	10.133	11.593	3.537	0.103	53.538	1.221	1.609
MM1-10-15	-12.5	2.5	27.860	51.907	2.444	0.865	557.455	119.819	7.382	63.735	28.636	19.874	24.551	26.967	158.641	9.812	12.133	3.553	0.000	50.365	1.160	2.119
MM1-15-20	-17.5	2.5	28.481	52.102	2.745	0.835	622.693	120.601	10.379	67.458	32.426	19.873	27.228	35.905	232.534	10.223	12.097	3.747	0.479	50.171	1.477	2.235
MM1-20-25	-22.5	2.5	31.160	54.407	2.984	0.915	551.986	120.737	9.057	71.917	30.592	22.435	30.037	31.077	220.732	10.300	11.869	3.639	0.385	50.505	1.539	2.054
MM1-300	-300	5	25.134	48.401	2.600	0.732	639.774	119.143	11.949	75.410	29.937	18.479	27.545	32.281	240.457	9.501	12.145	3.358	0.381	50.169	1.466	2.128

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa rojiza.

Tabla A.1.18. Datos geoquímicos de abundancia de elementos traza de El Mimbral (B). Todas las concentraciones están en ppm.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	Sn	Tl	Pb	U	Th	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MM2+300	551*	5	1.203	0.395	7.370	1.507	4.059	13.011	25.506	3.275	12.737	2.716	0.659	2.535	0.430	2.368	0.500	1.412	0.237	1.373	0.199
MM2+17+20	269.5*	1.5	0.948	0.262	6.779	1.967	3.034	12.081	24.200	3.257	13.294	2.710	0.677	2.553	0.392	2.206	0.425	1.185	0.178	1.052	0.154
MM2+12+15	264.5*	1.5	0.815	0.291	9.911	1.757	3.000	12.927	25.196	3.387	13.379	2.822	2.299	2.405	0.390	2.173	0.470	1.237	0.193	1.156	0.163
MM2+8+10	260*	1	1.215	0.456	12.559	1.795	4.836	13.817	26.171	3.831	14.974	3.149	0.813	2.792	0.445	2.569	0.561	1.492	0.223	1.430	0.209
MM2+4+6	256*	1	1.825	0.673	16.108	2.406	7.431	13.937	28.575	3.480	13.208	2.897	0.726	2.570	0.421	2.650	0.572	1.647	0.255	1.607	0.243
MM2+1+3	253*	1	2.188	0.522	16.318	2.100	4.708	13.604	27.807	3.949	15.501	3.465	0.848	2.942	0.465	2.529	0.542	1.441	0.209	1.378	0.196
MM2+0+1	251.5*	0.5	0.665	2.198	38.402	1.415	3.284	10.877	22.420	3.216	13.282	2.803	0.735	2.512	0.396	2.473	0.517	1.259	0.192	1.258	0.192
MM2-0-1	250.5*	0.5	0.670	0.338	12.427	1.470	3.583	11.306	24.023	3.276	13.262	2.943	0.718	2.374	0.397	2.354	0.467	1.323	0.181	1.161	0.178
MM2-1-4	248.5*	1.5	0.575	0.152	10.660	1.518	2.834	11.829	23.053	3.137	12.471	2.581	0.749	2.454	0.377	2.255	0.476	1.248	0.194	1.312	0.183
MM2-4-7	245.5*	1.5	0.671	0.199	9.148	1.427	3.692	10.991	23.149	3.217	12.770	2.828	0.918	2.400	0.393	2.291	0.454	1.208	0.182	1.161	0.171
MM2-7-9	243*	1	0.583	0.197	9.855	1.321	3.398	9.987	21.871	2.987	11.808	2.671	0.867	2.200	0.359	1.983	0.423	1.087	0.175	1.004	0.151
MM2-10-20	236*	5	0.658	0.247	12.408	1.435	3.399	10.619	22.369	2.847	11.198	2.510	0.736	2.208	0.372	2.121	0.442	1.254	0.184	1.132	0.166
MM1+145	145	5	0.485	0.396	5.510	1.274	2.535	11.109	21.242	2.893	11.149	2.402	1.227	2.016	0.325	1.853	0.383	0.963	0.144	0.922	0.129
MM1+110+112	111	1	0.566	0.830	12.643	1.535	2.979	11.751	22.090	3.146	12.807	2.672	0.687	2.276	0.351	2.010	0.402	1.103	0.154	1.008	0.146
MM1+106+110	108	2	0.548	0.605	11.172	1.379	2.576	11.275	21.210	3.128	12.501	2.604	0.639	2.197	0.346	1.940	0.409	1.058	0.153	0.929	0.144
MM1+102+106	104	2	0.490	0.300	8.232	1.289	2.397	9.640	19.032	2.785	11.119	2.376	0.597	2.000	0.309	1.731	0.349	0.931	0.136	0.825	0.132
MM1+95+100	97.5	2.5	0.424	0.250	8.240	1.293	2.558	10.273	20.598	2.683	10.784	2.274	0.794	1.957	0.302	1.645	0.337	0.874	0.141	0.802	0.117
MM1+90+95	92.5	2.5	0.505	0.174	8.069	1.672	2.561	10.293	20.908	2.861	11.158	2.302	0.593	2.072	0.322	1.817	0.383	0.947	0.150	0.893	0.125
MM1+85+90	87.5	2.5	0.655	0.234	1.749	1.668	2.302	10.195	19.176	2.510	10.081	1.998	0.492	1.807	0.293	1.697	0.372	0.994	0.158	0.995	0.162
MM1+75+80	77.5	2.5	0.453	0.176	8.460	1.327	2.783	10.840	23.292	3.176	12.716	2.664	0.706	2.274	0.367	1.946	0.415	1.084	0.165	0.928	0.136
MM1+65+70	67.5	2.5	0.721	0.292	6.072	1.714	3.352	10.943	22.492	2.959	11.906	2.654	0.634	2.256	0.399	2.245	0.485	1.353	0.217	1.278	0.193
MM1+55+60	57.5	2.5	0.609	0.269	5.039	1.743	2.530	9.647	19.601	2.630	10.456	2.272	0.573	1.976	0.335	1.874	0.407	1.119	0.160	0.997	0.152
MM1+45+50	47.5	2.5	0.373	0.193	10.180	1.212	2.379	9.011	18.044	2.357	9.561	2.065	1.111	1.782	0.303	1.726	0.361	0.999	0.148	0.942	0.147
MM1+35+40	37.5	2.5	0.360	0.195	8.462	0.865	2.314	9.193	19.164	2.512	10.332	2.286	0.760	2.021	0.328	1.956	0.414	1.063	0.169	1.121	0.159
MM1+25+30	27.5	2.5	0.403	0.226	6.576	0.841	2.682	9.301	19.702	2.639	10.984	2.449	0.914	2.258	0.358	2.113	0.448	1.208	0.192	1.199	0.185
MM1+15+20	17.5	2.5	0.355	0.164	6.160	0.861	2.706	9.088	18.985	2.602	10.141	2.435	0.664	2.152	0.346	2.051	0.422	1.202	0.188	1.157	0.178
MM1+0+5	2.5	2.5	0.424	0.170	6.689	2.076	2.291	10.318	19.247	2.405	9.465	1.887	0.473	1.781	0.288	1.809	0.405	1.145	0.182	1.075	0.169
MM1-0-2	-1	1	0.920	0.323	5.443	1.231	3.085	9.934	18.965	2.415	9.417	1.911	0.464	1.592	0.294	1.573	0.366	1.065	0.166	1.124	0.162
MM1-3-5	-4	1	0.870	0.268	4.458	1.087	3.133	10.856	20.663	2.717	10.517	2.185	0.532	1.837	0.294	1.753	0.380	1.033	0.166	1.092	0.157
MM1-5-10	-7.5	2.5	1.436	0.297	7.091	1.206	3.946	11.694	22.983	2.976	11.727	2.307	0.588	2.010	0.314	1.892	0.404	1.126	0.163	1.066	0.170
MM1-10-15	-12.5	2.5	1.244	0.283	9.900	1.308	4.079	12.979	25.385	3.355	12.992	2.672	0.639	2.124	0.334	1.911	0.426	1.138	0.169	1.058	0.174
MM1-15-20	-17.5	2.5	6.569	0.287	10.948	1.345	3.664	13.368	26.488	3.401	13.686	2.813	0.704	2.399	0.380	2.204	0.415	1.156	0.178	1.043	0.168
MM1-20-25	-22.5	2.5	0.997	0.285	11.544	1.437	3.415	13.121	25.634	3.287	12.682	2.485	0.621	2.346	0.365	2.071	0.408	1.094	0.171	1.002	0.149
MM1-300	-300	5	1.043	0.256	8.807	1.066	3.010	10.636	21.078	2.927	11.698	2.364	0.601	2.284	0.370	1.980	0.393	1.141	0.169	0.994	0.144

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa roja.

Tabla A.1.19. Parámetros magnéticos de las muestras de La Lajilla.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
LJ1+120	250*	5	54.3	1.2	159	5	36	3	0.77	0.08
LJ1+6+8	137*	1	59.1	1.1	137	5	34	2	0.79	0.08
LJ1+4+6	135*	1	58.2	1.3	1278	62	255	1	-0.63	0.05
LJ1+2+4	133*	1	59.6	0.7	166	7	71	4	0.17	0.05
LJ1+0+2	131*	1	48.8	0.6	147	5	36	2	0.76	0.08
LJ1-0-6	127*	3	30.7	1.4	236	5	36	2	0.82	0.06
LJ2+73+81	77	4	30.3	1.4	160	5	32	2	0.82	0.07
LJ2+59+62	60.5	1.5	44.7	1.1	181	5	35	2	0.83	0.07
LJ2+48+51	49.5	1.5	44.2	0.9	186	5	36	1	0.78	0.07
LJ2+45+48	46.5	1.5	42.6	1.2	221	5	32	2	0.81	0.06
LJ2+35+38	36.5	1.5	64.1	1.4	180	5	33	2	0.81	0.07
LJ2+26+28	27	1	58.0	1.0	180	5	28	2	0.84	0.07
LJ2+22+24	23	1	104.5	1.3	1407	42	133	1	-0.11	0.02
LJ2+20+22	21	1	54.8	1.0	548	13	103	2	-0.01	0.04
LJ2+16+20	18	2	41.8	1.8	205	7	102	4	-0.02	0.05
LJ2+14+16	15	1	49.2	0.7	688	20	173	2	-0.33	0.04
LJ2+10+12	11	1	52.7	0.6	241	9	114	3	-0.07	0.06
LJ2+08+10	9	1	69.9	0.9	523	17	180	3	-0.42	0.05
LJ2+06+08	7	1	35.7	0.7	231	8	137	3	-0.18	0.05
LJ2+04+06	5	1	61.1	0.5	126	6	106	5	-0.02	0.06
LJ2+02+04	3	1	50.4	0.5	116	7	94	5	0.03	0.07
LJ2+0+2	1	1	77.6	0.8	1660	77	256	2	-0.64	0.05
LJ2-0-2	-1	1	59.3	0.8	115	5	37	2	0.75	0.09
LJ2-3-5	-4	1	72.9	0.4	135	5	34	2	0.78	0.09
LJ2-5-7	-6	1	78.9	0.7	180	5	33	2	0.80	0.07
LJ2-7-9	-8	1	86.7	0.6	224	5	34	2	0.78	0.06
LJ2-9-11	-10	1	75.0	0.8	199	5	35	2	0.80	0.07
LJ2-13-16	-14.5	1.5	74.0	0.5	257	5	31	2	0.78	0.05
LJ2-80-85	-82.5	2.5	69.9	0.8	522	5	39	2	0.74	0.04

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado naranja indica la muestra de la capa rojiza.

Tabla A.1.20. Parámetros magnéticos de las muestras de El Mulato.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
EM+200	200	2.5	79.0	1.5	10	5	34	3	1.27	1.31
EM+193	193	3	40.3	0.9	17	6	35	3	0.95	0.70
EM+185	185	2.5	47.6	0.8	65	5	35	2	0.89	0.21
EM+37+39	38	1	32.0	0.7	133	5	36	2	0.79	0.10
EM+26+30	28	2	61.1	0.4	83	6	35	2	0.82	0.15
EM+14+16	15	1	80.9	0.7	129	5	31	2	0.86	0.10
EM+12+14	13	1	86.2	0.7	104	6	32	2	0.87	0.13
EM+10+12	11	1	97.4	0.7	116	6	38	2	0.58	0.09
EM+7+9	8	1	92.4	1.0	73	5	32	2	0.89	0.16
EM+5+7	6	1	111.2	0.4	37	5	33	2	0.89	0.30
EM+3+5	4	1	102.1	0.7	72	6	39	2	0.52	0.14
EM+2+3	2.5	0.5	152.9	1.0	177	12	114	3	-0.30	0.06
EM+1+2	1.5	0.5	147.0	0.8	101	8	58	4	-0.06	0.07
EM+0+1	0.5	0.5	154.4	0.3	117	11	108	6	-0.41	0.11
EM-0-2	-1	1	74.0	0.6	17	5	35	2	1.10	0.70
EM-2-4	-3	1	55.2	0.5	8	5	33	2	1.36	1.66
EM-4-6	-5	1	50.6	0.6	15	5	34	2	1.21	0.82
EM-6-8	-7	1	52.3	0.7	13	5	34	2	1.22	0.87
EM-8-10	-9	1	54.9	0.6	6	5	34	2	1.57	2.42
EM-12-14	-13	1	57.7	0.7	8	5	33	3	1.46	1.66
EM-16-18	-17	1	54.0	1.1	13	5	35	2	1.10	0.93
EM-50-60	-55	5	74.3	1.0	596	5	35	2	0.80	0.05

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T.

Tabla A.1.21. Parámetros magnéticos de las muestras de El Peñón.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
EP2+97	449.25*	2.25	26.4	1.4	112	6	39	3	0.80	0.11
EP2+70	420.75*	0.75	35.5	1.9	99	6	37	3	0.81	0.12
EP2+47	398*	1	39.6	1.5	138	6	37	3	0.81	0.09
EP2+27	378.5*	1.5	48.8	1.1	170	6	33	2	0.82	0.08
EP2+18	369*	1	37.3	1.0	116	6	36	3	0.82	0.10
EP2+17	367.5*	0.5	38	2	99	6	36	2	0.81	0.12
EP2+11	362*	1	30	4	145	6	33	2	0.80	0.09
EP2+7	358*	1	33.4	1.2	139	6	34	2	0.81	0.09
EP2+6	356.25*	0.25	27	2	143	6	38	2	0.80	0.09
EP2+5	355.5*	0.5	29.9	1.2	133	6	38	3	0.81	0.10
EP2+0+1	350.5*	0.5	51.6	1.6	93	6	35	2	0.82	0.13
EP2-0-2	349*	1	68.4	1.1	140	6	37	2	0.81	0.10
EP2-6-8	343*	1	95.6	1.0	336	6	19	2	0.87	0.04
EP2-11-13	337*	1	34.2	1.9	174	7	15	2	0.90	0.08
EP1+62+66	64	2	47	8	139	6	37	2	0.80	0.09
EP1+60+62	61	1	136	3	191	6	38	2	0.59	0.06
EP1+53+55	54	1	113	5	113	6	44	3	0.44	0.09
EP1+45+50	47.5	2.5	29	6	304	6	28	2	0.88	0.05
EP1+39+45	41.5	2.5	28.0	0.5	178	7	46	3	0.44	0.07
EP1+37+39	38	1	94.1	0.4	427	13	60	3	0.16	0.04
EP1+34+36	35	1	92.8	0.4	292	11	99	3	0.01	0.04
EP1+28+30	29	1	86.7	0.6	164	6	27	2	0.69	0.07
EP1+24+26	25	1	35.3	0.4	192	6	23	2	0.82	0.06
EP1+20+22	21	1	93.7	0.3	148	6	28	2	0.74	0.07
EP1+16+18	17	1	121.8	0.4	203	6	14	2	0.84	0.06
EP1+12+14	13	1	123.6	0.3	114	7	107	5	-0.02	0.06
EP1+8+10	9	1	125.9	0.4	165	8	79	6	0.08	0.05
EP1+4+6	5	1	127.2	0.3	215	11	153	4	-0.16	0.04
EP1+0+2	1	1	91.4	0.3	82	6	94	7	0.02	0.08
EP1-0-2	-1	1	45.2	0.4	274	6	27	2	0.70	0.05
EP1-3-5	-4	1	24.3	0.8	50	6	40	4	0.40	0.18
EP1-8-10	-9	1	48.5	0.4	28	6	38	4	0.70	0.43
EP1-13-15	-14	1	54.9	0.5	106	6	29	2	0.73	0.12
EP1-18-20	-19	1	51.1	0.5	26	6	42	5	0.69	0.47

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; (*) posiciones recalculadas para construir la columna estratigráfica compuesta; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T; el sombreado azul indica las muestras de esférulas con coloración blanquecina.

Tabla A.1.22. Parámetros magnéticos de las muestras de Rancho Nuevo.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
RNARINF	65	2.5	28.8	1.1	200	6	44	3	0.52	0.06
RN+55+60	57.5	2.5	34.3	1.1	68	6	38	5	0.42	0.13
RN+35+40	37.5	2.5	78.4	0.7	86	6	50	6	0.38	0.11
RN+25+30	27.5	2.5	72.0	0.7	62	6	39	4	0.62	0.17
RN+15+20	17.5	2.5	48.5	1.9	35	6	42	5	0.60	0.29
RN+5+10	7.5	2.5	36.9	0.9	43	6	44	7	0.46	0.20
RN+0+1	0.5	0.5	66.1	0.6	339	12	114	3	-0.05	0.04
RN-0-1	-0.5	0.5	74.3	0.5	189	10	184	4	-0.24	0.06
RN-1-3	-2	1	74.9	0.8	143	9	139	5	-0.10	0.06
RN-3-5	-4	1	90	2	540	20	158	2	-0.16	0.04
RN-5-7	-6	1	70.8	1.2	132	8	65	4	0.19	0.07
RN-10-12	-11	1	65	4	61	6	40	3	0.68	0.18
RN-15-17	-16	1	67	2	48	6	37	3	0.73	0.24
RN-20-22	-21	1	54	3	70	6	56	4	0.27	0.12

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado gris indica las muestras de la capa esferulítica del límite K-T.

Tabla A.1.23. Parámetros magnéticos de las muestras de Los Ramones.

Muestra	Y (cm)	ΔY (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
LR6ARE	340	5	88.8	1.0	594	14	144	2	-0.16	0.03
LR5ARE	210	5	87.8	0.3	389	6	22	2	0.85	0.04
LR4ARE	136	5	35	3	256	7	27	2	0.64	0.05
LR3ARE	73	5	80.2	0.4	341	6	27	2	0.75	0.05
LR2ARE	35	5	83.7	0.7	228	7	31	2	0.60	0.06
LR1ARE	10	5	39	2	165	7	51	4	0.38	0.07
LR-50cmB	-50	2.5	35.6	1.9	181	8	117	5	-0.08	0.06
LR-50cmBAL	-50	2.5	35.2	1.1	393	18	241	3	-0.59	0.07
LR-60cm	-60	2.5	25.1	0.7	141	6	50	3	0.44	0.10
LR-4	-400	5	21.8	1.4	216	8	103	6	-0.01	0.05
LR-6	-600	2.5	23.0	0.5	122	6	84	5	0.14	0.10
LR-6.5	-650	5	30.8	0.4	224	8	156	4	-0.44	0.07

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde la base de la capa esferulítica; ΔY = mitad del rango estratigráfico, en cm, abarcado por cada muestra; las descripciones de los errores del resto de parámetros se hallan en la Metodología. El sombreado verde indica las muestras de las capas de bentonita del Maastrichtiense terminal; el sombreado naranja indica la muestra de bentonita con alteraciones rojizas/anaranjadas.

Tabla A.1.24. Parámetros magnéticos de las muestras de El Tecolote.

Muestra	Y (cm)	χ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta\chi$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta \text{IRM}_{500\text{mT}}$ ($10^{-6} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_{cr} (mT)	ΔH_{cr} (mT)	$S_{100\text{mT}}$	$\Delta S_{100\text{mT}}$
TE8.5E	850	205.6	0.8	102	7	118	6	-0.06	0.08
TE8.5	850	93.8	0.7	75	7	105	6	-0.02	0.10
TE7.5	750	81.6	0.5	44	6	60	7	0.31	0.19
TE7E	700	212.6	1.5	34	6	27	3	0.78	0.32
TE6.5E	650	239.7	0.9	18	6	42	6	0.62	0.50
TE5.5E	550	154.6	1.1	19	6	39	7	0.76	0.49
TE5E	500	140.9	1.1	22	6	35	5	0.73	0.46
TE4.5E	450	271.6	1.6	142	12	261	3	-0.50	0.09
TE4.5	450	64.4	1.0	26	6	38	5	0.78	0.41
TE4	400	75.8	0.7	29	6	36	3	0.80	0.37
TE3.5	350	77.3	1.3	39	6	48	5	0.48	0.23
TE3	300	80.0	1.1	34	6	39	3	0.70	0.30
TE2.5	250	77.9	1.1	26	6	36	5	0.78	0.41
TE2	200	80.6	0.9	31	6	36	3	0.82	0.37
TE1.5	150	74	2	33	6	36	3	0.80	0.33
TE1	100	80.1	1.8	27	5	37	4	0.75	0.37
TE0.5	50	82.6	1.0	26	6	36	3	0.78	0.38
TE0	0	84	2	31	6	41	4	0.67	0.33

Nota: Y = posición estratigráfica (centro del rango estratigráfico abarcado por cada muestra), medida en cm desde un origen arbitrario situado 9 m por debajo del paquete de areniscas. El sombreado gris indica las muestras de esférulas.

A.2 COMPENDIO DE MUESTRAS DIVERSAS

A.2.1. *Propósito*

Durante la realización de las medidas sobre sedimentos del límite K-T se concluyó que era recomendable repetir el mismo tipo de medidas en muestras ajenas al límite K-T, correspondientes a diferentes minerales puros o lo más puros posible y a muestras ricas en óxidos de hierro procedentes de ambientes distintos al límite K-T. El interés radica en la comparación de las señales magnéticas proporcionadas por estos minerales puros o casi puros con las obtenidas en muestras del límite K-T, cuya complejidad es en principio mayor; esta comparación permitiría, potencialmente, arrojar más luz sobre la mineralogía del límite K-T. Además, al incluir muestras complejas de ambientes distintos cabría obtener información interesante sobre el posible origen de las fases detectadas en el límite K-T, o al menos sobre qué características son únicas y singulares del límite K-T y cuáles son más generales y propias de diversos ambientes. Los experimentos cuyos resultados se exponen a continuación pretenden definir los ciclos de histéresis/remanencia y termomagnéticos de muestras ricas en hematites, muestras ricas en goethita, muestras de limonita, muestras de lepidocrocita, muestras de sulfuros de hierro como la pirita, la pirrotina y la greigita, muestras de siderita, muestras de magnesioferrita, muestras de cromita y muestras de esmectitas ricas en hierro. En algunos casos (lepidocrocita, greigita, esmectitas) no se han podido obtener muestras nuevas para el análisis, por lo que aquí se recogen los resultados obtenidos por otros autores con el fin de construir un compendio completo de los minerales más importantes para el presente estudio. Los experimentos intentan caracterizar el comportamiento magnético de los diversos minerales originalmente presentes en las muestras y también las transformaciones químico-mineralógicas que éstos sufren al ser calentados en atmósfera normal durante los experimentos termomagnéticos. A continuación sigue una descripción de las muestras analizadas y los resultados obtenidos.

A.2.2. *Hematites*

Se analizaron tres muestras distintas ricas en hematites (α -Fe₂O₃): una muestra de *catlinita*, muy rica en microcristales de hematites; una muestra macrocristalina de hematites procedente de Brasil; y una muestra de yeso rojo procedente de España.

Catlinita

Se analizó una muestra de *catlinita* (a veces también llamada *red pipestone*) comprada por el autor en 2004 en *Prairie Edge* (establecimiento comercial de Rapid City, South Dakota, EEUU, especializado en artesanía india norteamericana). La muestra procede del yacimiento de *Pipestone Quarry* (sudoeste de Minnesota, EEUU; ver Figura A.2.1). Dado que esta roca no es muy conocida, se hará aquí una descripción detallada. La catlinita recibe su nombre de George Catlin, pintor y viajero estadounidense que en 1836 visitó la zona de *Pipestone Quarry* y documentó las actividades extractivas que allí desarrollaban distintas tribus de indios norteamericanos (Catlin, 1840, 1841). Estas tribus han hecho uso de la catlinita desde tiempos ancestrales (más de 3000 años, según los estudios arqueológicos; Scott et al., 2006), principalmente para la fabricación de cazoletas de pipa (de ahí el nombre alternativo de *red pipestone*, nombre que en sentido estricto es más genérico que el de catlinita pues incluye otros yacimientos parecidos pero con distintas composiciones mineralógicas). La explotación del yacimiento, hoy en día convertido en Monumento Nacional, está actualmente permitida exclusivamente a los nativos norteamericanos, dada la importancia religiosa que para ellos tiene. Pequeños bloques de catlinita

procedentes del yacimiento, siempre extraídos manualmente por nativos, se venden comercialmente en distintos emplazamientos, como es el caso del *trading post* de *Prairy Edge*, principalmente a otros nativos que la usan para tallar cazoletas de pipas y otros objetos religiosos. George Catlin recogió en 1836 una muestra de catlinita y la envió a un geólogo (C.T. Jackson, de Boston) para su análisis, geólogo que sugirió el nombre de catlinita para este tipo peculiar de roca (Jackson, 1839); no obstante, parece que la primera descripción escrita de la roca por parte de un euroamericano la realizó en 1832 Philander Prescott, hombre de frontera estadounidense casado con una nativa sioux-dakota de la zona desde 1823 (Prescott, 1861).

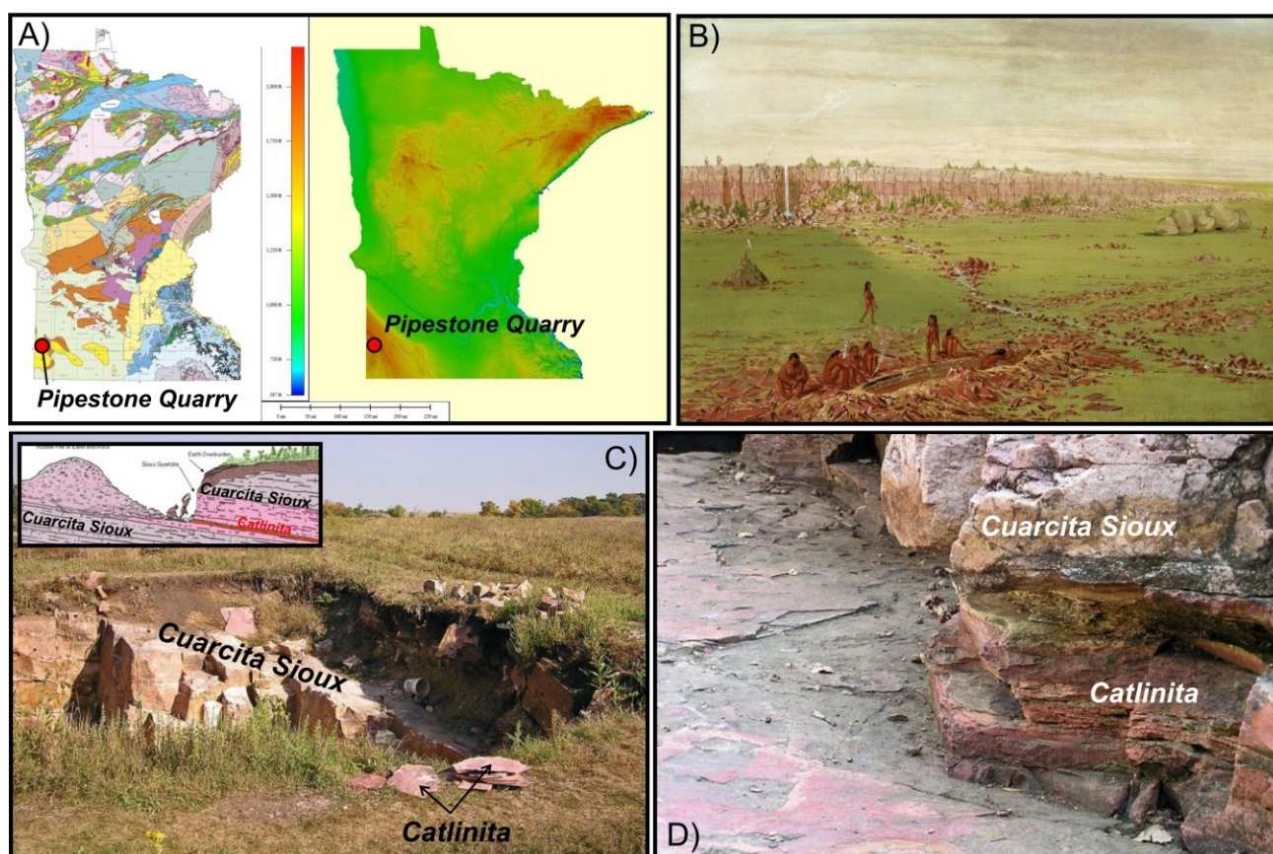


Figura A.2.1. A) Localización del yacimiento de catlinita de Pipestone Quarry, Minnesota, sobre el mapa geológico (izquierda, la cuarcita Sioux está indicada con color amarillo) y el mapa topográfico (derecha) del estado. B) Pintura de George Catlin (1836), mostrando la extracción de catlinita por parte de un grupo de nativos americanos. C) Cantera moderna de extracción de catlinita y esquema de las unidades geológicas. D) Detalle de la capa de catlinita empaquetada entre capas de cuarcita. (C y D, fotografías tomadas por Mark Steil, obtenidas de la dirección web <http://www.mprnews.org/story/2009/09/25/pipestone>).

En cuanto a las características mineralógicas y petrológicas de la catlinita, el primer análisis químico de Jackson (1839) determinó que no se trataba de una variedad rojiza de esteatita (talco masivo), como se había creído hasta ese momento, sino que la composición de la roca era diferente, según el autor más parecida a la agalmatolita (roca blanda tradicionalmente usada en la antigua China para la manufactura de tallas, cuya composición incluye proporciones variables de pinita, pirofilita y talco). El primer análisis mineralógico completo de la catlinita fue llevado a cabo casi un siglo después por Berg (1938), quien determinó que su composición está claramente dominada por la sericita (variedad de grano fino de la moscovita), reemplazada en algunas zonas por pirofilita. En estas zonas ricas en pirofilita se encuentran cantidades apreciables de diáspora, especularita (variedad de hematites) y pirita, mientras que la sericita está mezclada con abundante hematites de grano muy fino, algo de diáspora y quizá algo de rutilo. Como se muestra en la Figura A.2.1, la capa de catlinita, de unos 30-60 cm de espesor y de grano muy fino, se

encuentra empaquetada entre capas de cuarcita de composición variable, conocidas regionalmente como *cuarcita Sioux*. Berg (1938) concluyó que esta formación corresponde a una sucesión de antiguos depósitos sedimentarios clásticos precámbricos, la mayoría de ellos correspondientes a areniscas arcóscas, que posteriormente a su emplazamiento habrían sufrido un evento importante de alteración por metamorfismo de grado intermedio. Entre las capas de arenisca habría algunas de carácter arcilloso (*shales*), siendo la capa de catlinita la de grano más fino, que también se habría transformado por metamorfismo regional para dar la composición actualmente observada, dominada por la moscovita, la pirofilita y con abundante hematites. La catlinita sería, por tanto, un tipo de argilita (o lutita) roja. Estudios más recientes han confirmado y refinado estas conclusiones (Gundersen, 1991; Scott et al., 2006; Wisseman et al., 2012).

En lo que aquí nos interesa, hemos utilizado un fragmento de catlinita como ejemplo natural de muestra muy rica en hematites. Los resultados se resumen en la Figura A.2.2, donde pueden verse los ciclos de histéresis, remanencia y termomagnéticos.

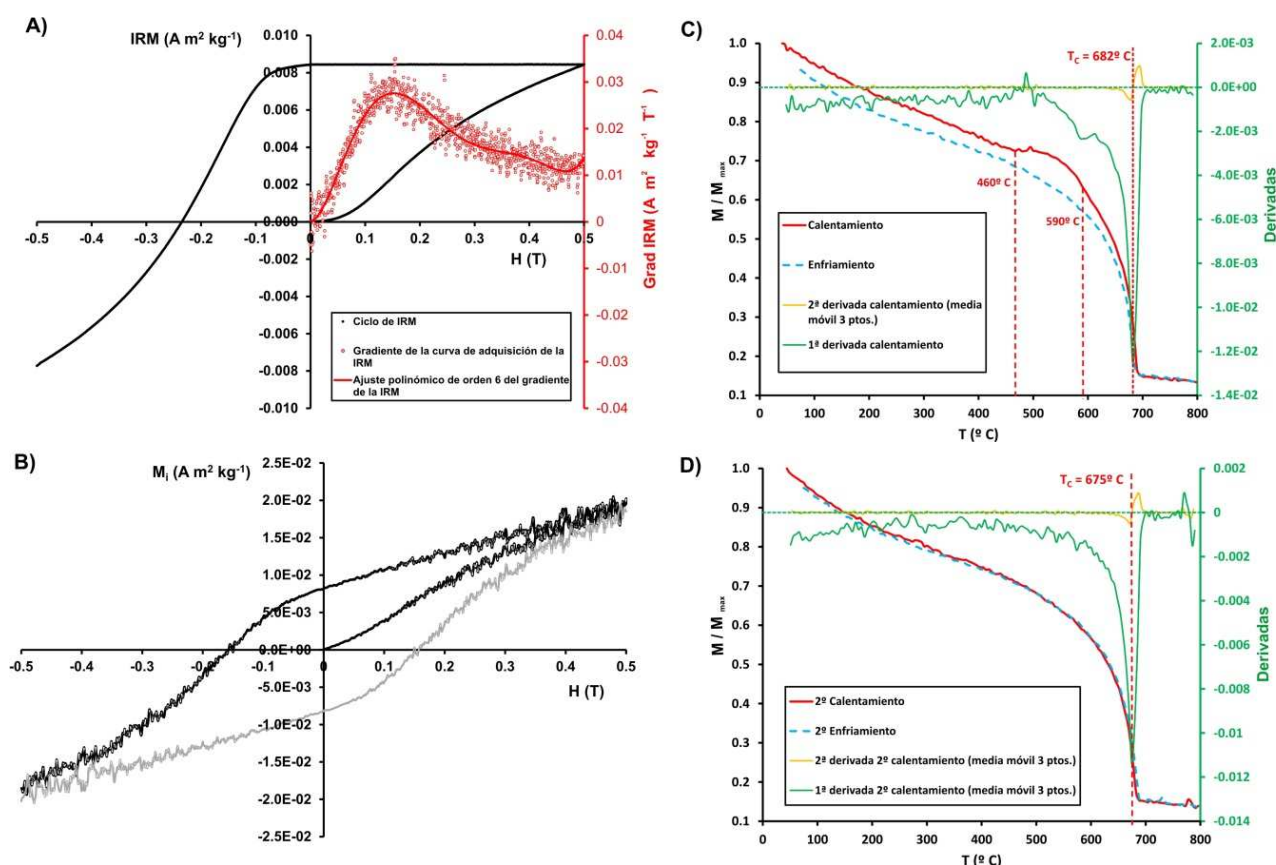


Figura A.2.2. Resultados para la muestra de catlinita. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); ajuste polinómico del gradiente (polinomio 6º grado; línea continua roja). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1º ciclo termomagnético ($H = 1$ T, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1ª y 2ª derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2º ciclo termomagnético ($H = 1$ T, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta $800^{\circ}C$ (código de colores como en C).

El ciclo de remanencia (curva de adquisición de la IRM entre 0 y 0.5 T, relajación de la IRM entre 0.5 y 0 T e imanación de la IRM en sentido contrario entre 0 y -0.5 T, Figura A.2.2) y su espectro de coercitividad (aproximado mediante el gradiente de la curva de adquisición, primera derivada numérica entre puntos sucesivos) indican que efectivamente la fase magnética dominante es de muy alta

coercitividad. La IRM se mantiene constante en la parte de relajación del ciclo, lo que indica que a pesar del tamaño de grano muy fino de la hematites, no hay fracción superparamagnética. El ciclo de histéresis (Figura A.2.2 B) confirma estos resultados. Hay que notar que el instrumento utilizado (*Coercivity Spectrometer*) no mide un ciclo completo, sino sólo las ramas de primera saturación (H entre 0 y 0.5 T), y de saturación en sentido contrario (H entre 0.5 y -0.5 T). Para representar gráficamente la segunda mitad del ciclo (correspondiente a la rama de segunda saturación en el sentido positivo, H entre -0.5 y 0.5 T, línea gris de la figura), simplemente se ha tomado la imagen especular del ramal de saturación en sentido contrario (en los dos ejes, x e y).

El primer ciclo termomagnético (Figura A.2.2 C) muestra una temperatura de Curie clara de aproximadamente 682° C, compatible con la hematites. Un punto muy interesante y más sutil es la pequeña joroba que presenta la curva de calentamiento entre 460 y 590° C, joroba que no se aprecia en la curva de enfriamiento (donde la única fase visible es la hematites). Esta joroba se debe probablemente a la transformación de las pequeñas cantidades de pirita presentes en la catlinita. Como se puede ver en la sección dedicada a la pirita (ver más abajo), ésta se transforma en magnetita o maghemita cuando es calentada por encima de 450-500° C; esta nueva fase ferrimagnética, responsable del incremento de la imanación observado al calentar por encima de estas temperaturas, tiene una temperatura de Curie de ~590° C, por lo que el incremento de la imanación desaparecerá en ese rango. Cuando el calentamiento prosigue, esta nueva fase se transforma en hematites, que es el producto más oxidado y estable. El segundo ciclo termomagnético (Figura A.2.2 D) confirma que tras el primer calentamiento a 800° C sólo se observan la hematites original de la muestra y la relativamente pequeña cantidad de hematites secundaria generada en la transformación de la pirita. Un aspecto interesante es que la pendiente de las curvas del segundo ciclo es más pronunciada por debajo de 200° C. Como se verá más abajo, esto es común a otras muestras de hematites.

Hematites macrocristalina

Se analizó una muestra de hematites comercial procedente de Brasil, vendida en una tienda especializada y cedida para este estudio amablemente por Sara Guerrero (Grupo de Paleomagnetismo, Universidad Complutense de Madrid). La muestra consiste en un macrocristal de hematites de morfología plana. Los resultados de los experimentos pueden observarse en la Figura A.2.3.

El ciclo de IRM indica que, a pesar de tratarse de hematites, las coercitividades son muy bajas, con una distribución que presenta un máximo en torno a los 2 mT y que se hace nula por encima de 70 mT. Esto se confirma con el ciclo de histéresis. El ciclo termomagnético es reversible y muestra una temperatura de Curie de alrededor de 604° C, por debajo de la temperatura esperable para la hematites (675-685° C). Otra característica interesante es el aumento de la imanación hasta los 150-200° C, que es estable frente al calentamiento. Las características aparentemente anómalas de esta hematites se deben a que se trata de un macrocristal de forma plana paralelo al plano basal de la estructura cristalina de la hematites. Al efectuar las medidas, al contrario que cuando se tiene hematites microcristalina con múltiples cristales orientados al azar, una importante componente del campo magnético aplicado (H) se encuentra en el propio plano basal, en el cual se encuentra confinada también preferentemente la imanación del material debido a la fuerte anisotropía. Esto hace que, en este plano, la coercitividad sea muy baja.

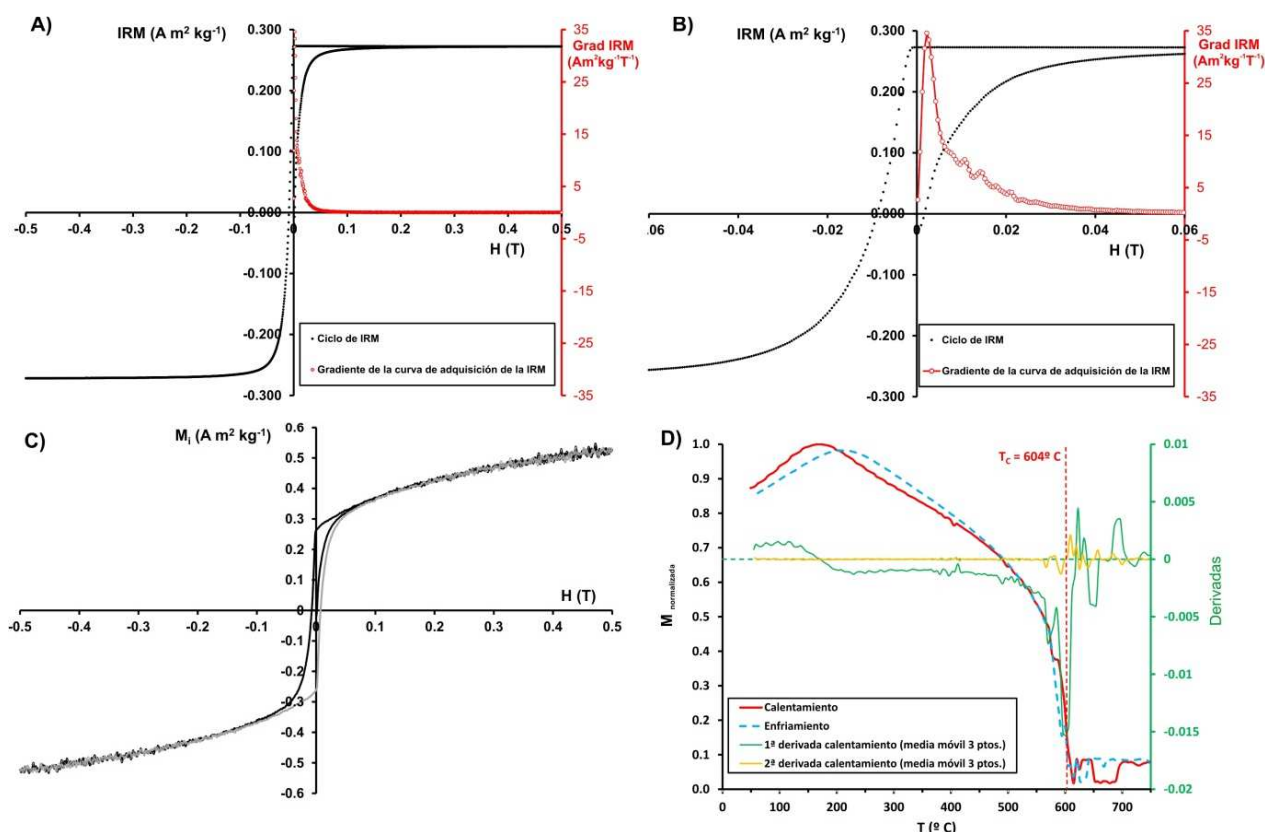


Figura A.2.3. Resultados para la muestra de hematites macrocristalina. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ampliación del ciclo de remanencia para campos bajos. C) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). D) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente).

Yeso rojo

La muestra analizada, cedida para este estudio amablemente por Lucía Lozano (Instituto Geográfico Nacional), consiste en una amalgama de macrocristales de yeso de hábito fibroso, coloreados y mezclados por una matriz fina de óxidos de hierro de color rojo-rosáceo (ver Figura A.2.4). Se trata de una variedad del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfato de calcio hidratado) de origen evaporítico durante cuya precipitación se mezcla con óxidos de hierro, lo que le proporciona su color característico. Los resultados de los experimentos aparecen en la Figura A.2.5.

El ciclo de IRM indica que el material ferromagnético presente en la muestra es de muy alta coercitividad. Debido a la baja intensidad de la señal, las curvas presentan un ruido importante, por lo que el cómputo numérico del gradiente no es efectivo (la operación de derivación amplifica enormemente el ruido). Pero en este caso, la curva de adquisición de la IRM es prácticamente lineal en el rango de campos analizado (0-0.5 T), por lo que un ajuste lineal por mínimos cuadrados arroja un valor constante del gradiente de $0.0011 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}\text{T}^{-1}$. El ciclo de histéresis es igualmente muy ruidoso, debido al bajo contenido en ferromagnéticos, y sólo sirve para apreciar la alta coercitividad de los materiales y el carácter diamagnético de la matriz de yeso (que causa una tendencia lineal de pendiente negativa en el ciclo). La IRM presenta cierta relajación cuando el campo disminuye de 0.5 a 0 T ($\delta M = 5 \pm 1\%$), lo que indica que una fracción del material se encuentra en estado superparamagnético, es decir tienen tamaño de grano muy fino.



Figura A.2.4. Fotografías de la muestra de yeso rojo analizada. La escala de la regla está en centímetros.

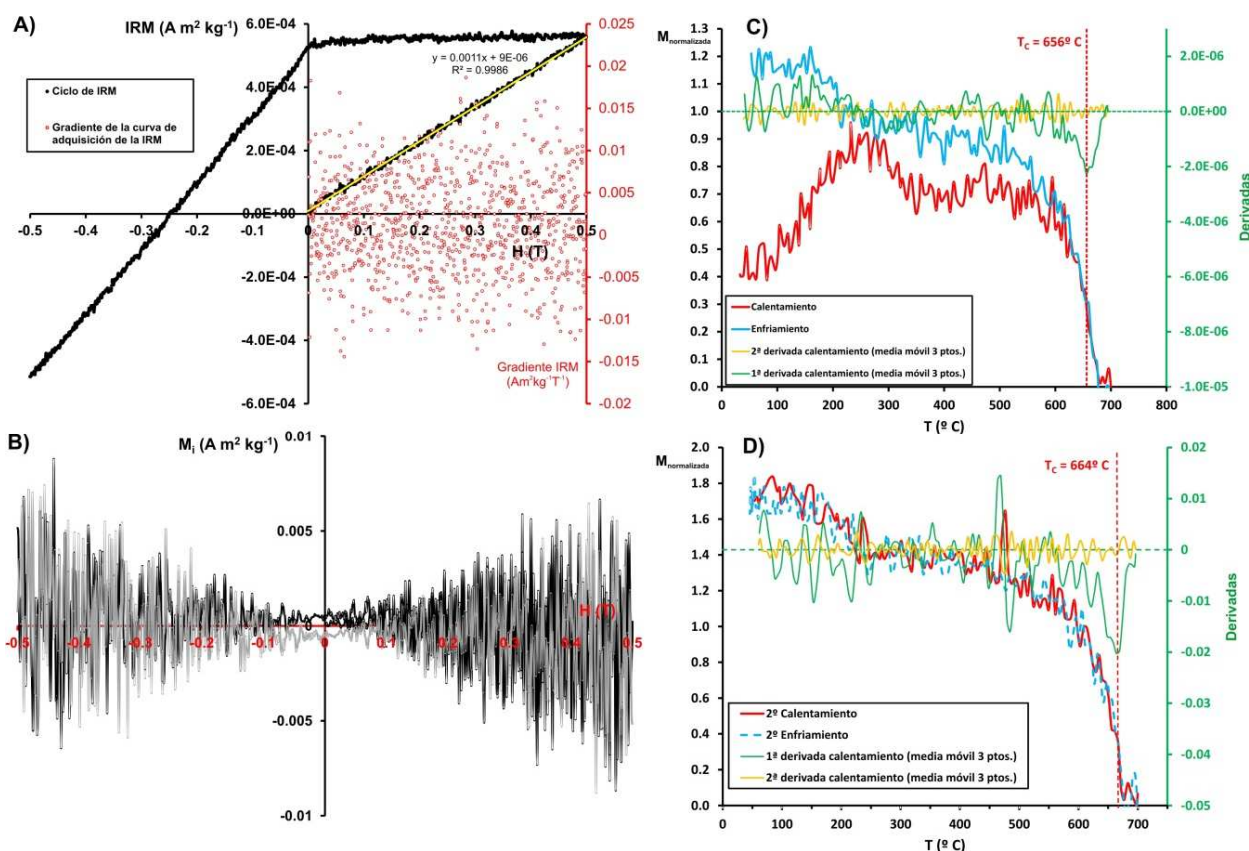


Figura A.2.5. Resultados para la muestra de yeso rojo. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); ajuste lineal (mínimos cuadrados) de la curva de adquisición (línea amarilla y ecuación). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) Segundo ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700°C (código de colores igual que en C).

En cuanto a los ciclos termomagnéticos, los valores absolutos de imanación fueron siempre negativos, debido a la predominancia del yeso en la muestra, que es un material diamagnético. No obstante, sí se observan variaciones de la imanación con la temperatura. En la Figura A.2.5 aparecen los ciclos ya normalizados. Se observa, de nuevo, la importancia del ruido instrumental debido a la baja proporción de material ferromagnético. El primer ciclo indica la presencia clara de hematitas, con una temperatura de Curie de alrededor de 656°C . Aparecen algunas características irreversibles: un incremento de la imanación (*joroba*) entre 100 y 250°C en la curva de calentamiento, parecido al que se

observó en el macrocristal de hematites, que desaparece en la curva de enfriamiento, en la cual aparece en su lugar una caída de la imanación en ese mismo rango. El segundo ciclo termomagnético (Figura A.2.5 D) es reversible e indica la presencia de dos fases estables, la hematites original y la fase con caída en 200-250° C. En este caso, aunque la muestra está dominada por la hematites, no se puede descartar la presencia de otros oxi-hidróxidos de hierro de baja cristalinidad que al calentar la muestra se transformen en hematites de grano muy fino, lo que explicaría el carácter ligeramente irreversible del primer ciclo termomagnético y la aparición de una fase de hematites estable con temperatura de Curie baja (200-250° C). Hay que añadir aquí que por motivos instrumentales el campo magnético aplicado durante la medida de los ciclos termomagnéticos fue de sólo 170 mT, insuficiente para alcanzar la saturación del material de alta coercitividad. Esto hace que, estrictamente hablando, sea imposible calcular temperaturas de Curie, y aunque el campo es suficiente para identificar a la hematites, la evolución térmica de la imanación medida puede reflejar otros efectos, como el tamaño de grano.

A.2.3. Goethita

Para examinar el comportamiento magnético de la goethita (α -FeOOH) se analizaron tres muestras distintas de goethita pura o casi pura y dos muestras de sendos *hardgrounds* del límite Cenomaniense-Turonense.

Goethitas puras o casi puras

Se analizaron dos muestras de goethita comerciales (GT1 y GT2), vendidas en tiendas especializadas para coleccionistas y amablemente cedidas para este estudio por la Dra. Fátima Martín Hernández (Grupo de Paleomagnetismo, Universidad Complutense de Madrid; la primera descrita en Martín-Hernández y García-Hernández, 2010). Además, se analizó una muestra de goethita (G3075) de la colección del Museo Geominero, cedida por Rafael Lozano (Instituto Geológico y Minero de España, IGME). La primera muestra (GT1) consiste en un solo cristal macroscópico de goethita procedente de Marruecos, mientras que la segunda (GT2) consiste en un agregado de microcristales con probables intercrecimientos de hematites (en la práctica es muy difícil hallar muestras naturales de goethita pura, suele presentar intercrecimientos de hematites u otros oxi-hidróxidos de hierro). La tercera muestra (G3075) aparecía identificada tentativamente como lepidocrocita en el catálogo del Museo Geominero, pero un análisis por difracción de rayos X realizado por el IGME a raíz del presente trabajo permitió identificarla correctamente como goethita (Rafael Lozano, comunicación personal). G3075 es una muestra masiva y con hábito fibroso en superficie.

Los resultados obtenidos para las muestras GT1 y GT2 aparecen en las Figuras A.2.6 y A.2.7, respectivamente. Aunque el comportamiento de las dos es parecido, hay algunas diferencias importantes. Las primeras curvas de calentamiento de ambas se caracterizan por no presentar caídas importantes por debajo de 120° C, como sería esperable al alcanzar la temperatura de Curie de la goethita, pero sí presentan caídas entre 300 y 400-450° C. Éstas se deben al proceso de deshidratación (o de-hidroxilación) de la goethita, que la transforma en hematites a partir de estas temperaturas. La importancia relativa de esta caída varía entre las dos muestras: la caída es pequeña en GT1 pero muy importante en GT2. A temperaturas superiores, en las dos muestras aparecen evidencias muy claras de hematites con temperaturas de Curie cercanas a 675-685° C. Esta hematites aparece por transformación térmica de la goethita durante el calentamiento, aunque no se puede descartar que las muestras contuviesen originalmente intercrecimientos de hematites. Las primeras curvas de enfriamiento de las muestras indican

la presencia exclusiva de hematites. Los segundos ciclos termomagnéticos de ambas muestras indican de nuevo que la única fase presente es la hematites formada por transformación térmica de la goethita original.

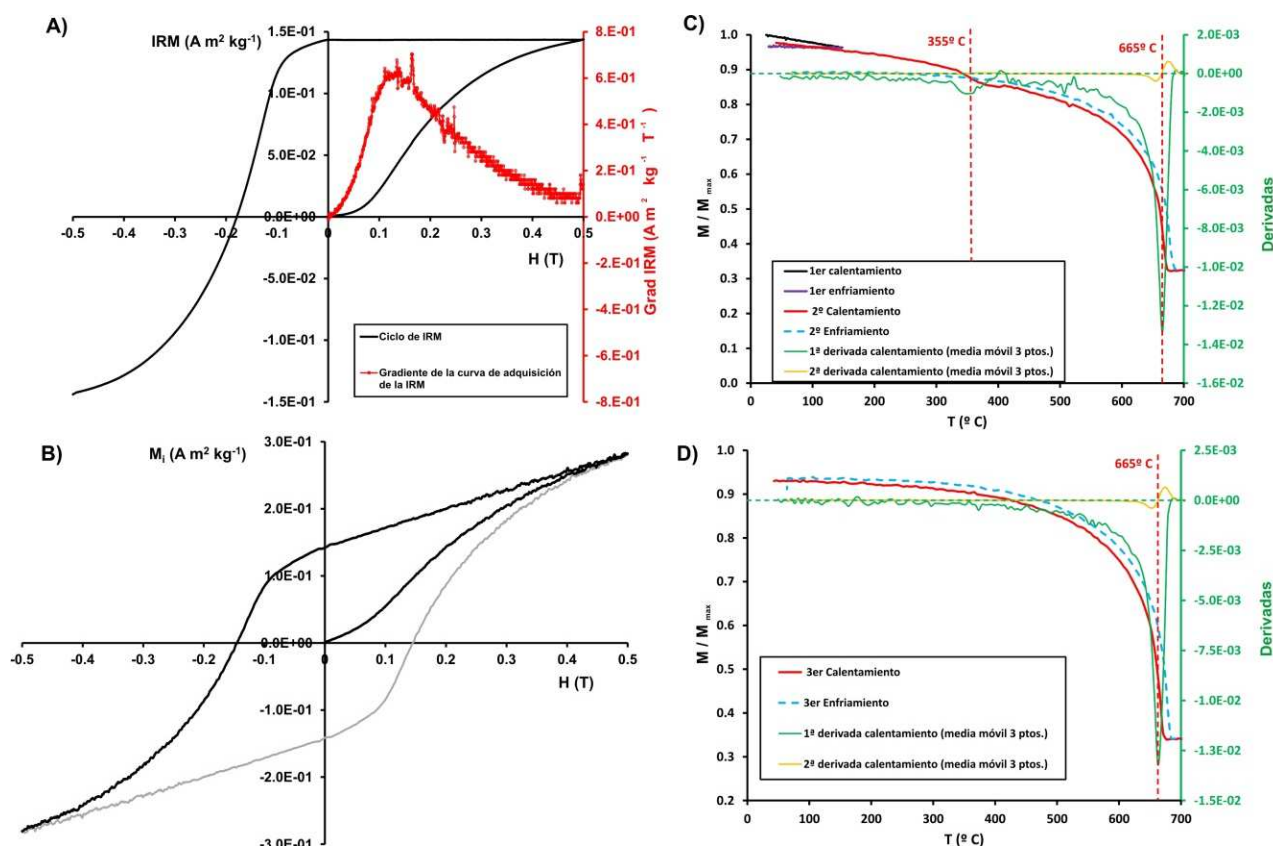


Figura A.2.6. Resultados para la muestra GT1 (macrocristal de goethita). A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} y 2^o ciclos termomagnéticos ($H = 1 \text{ T}$, 40 K/min , atmósfera normal): 1^{er} calentamiento hasta 150°C (línea negra), 1^{er} enfriamiento (línea verde), 2^o calentamiento (línea roja), 2^o enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de 2^o calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 3^{er} ciclo termomagnético ($H = 1 \text{ T}$, 40 K/min , atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700°C (código de colores igual que en C).

Los ciclos de IRM muestran un espectro de coercitividades muy parecido en ambas muestras, con un máximo entre 100 y 200 mT y una fracción muy importante de muy alta coercitividad que hace que las muestras no saturan a los campos máximos empleados (0.5 T). Los ciclos de histéresis indican también la alta coercitividad de la goethita. Una diferencia importante entre ambas se observa en la parte de relajación del ciclo de IRM: GT1 no presenta relajación apreciable ($\delta M = 0.09 \pm 0.02\%$), mientras que GT2 presenta una relajación muy importante ($\delta M = 12.1 \pm 0.2\%$), indicando la presencia de una fracción superparamagnética de grano muy fino. Esto es coherente con el carácter de las muestras: GT1 es macrocristalina, con lo que no cabe esperar gran abundancia de material superparamagnético, mientras que GT2 es microcristalina y la presencia de cristalitas de tamaño muy fino no es extraña.

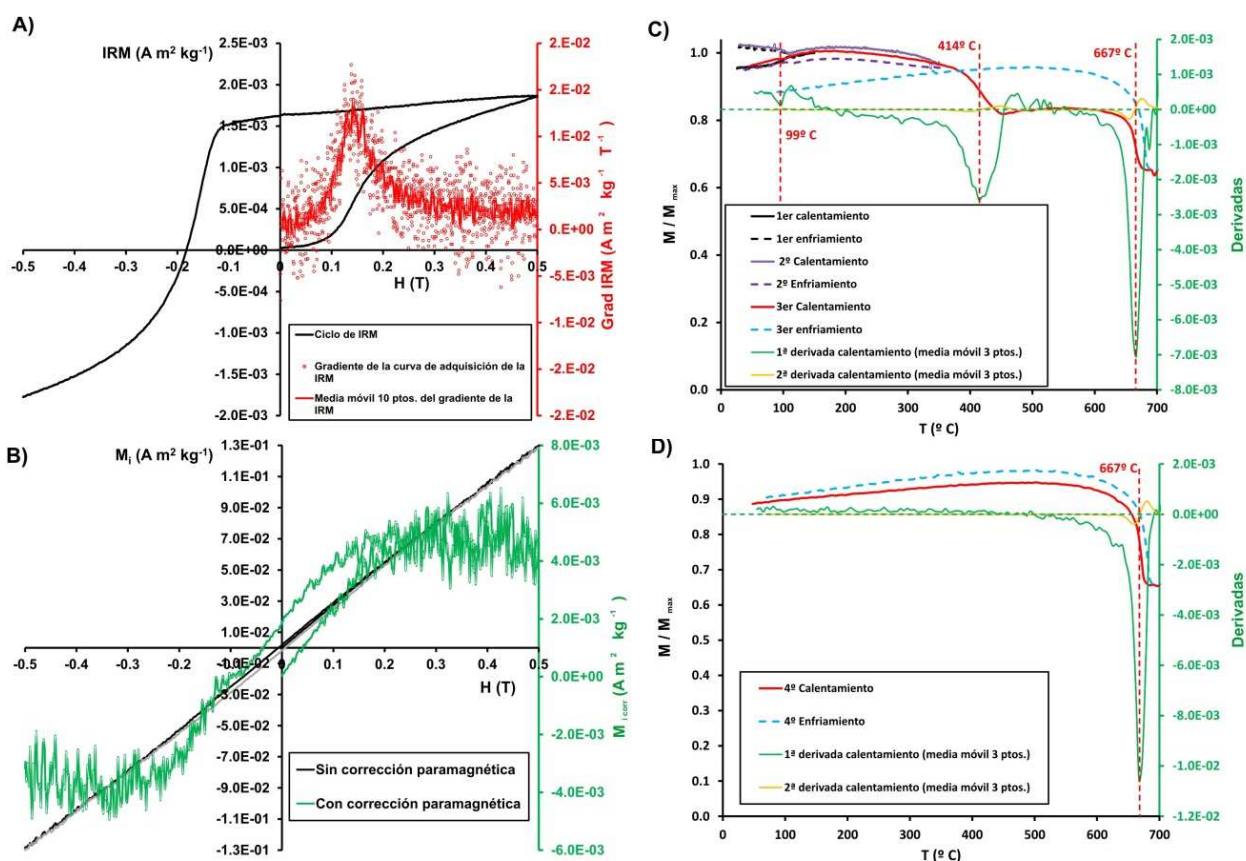


Figura A.2.7. Resultados para la muestra GT2 (agregado microcristalino de goethita). A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); media móvil de 10 ptos. Del gradiente de la curva de adquisición de la IRM (línea continua roja). B) Ciclo de histéresis: línea negra, sin corrección paramagnética; línea verde, con corrección paramagnética (ajuste lineal por encima de $H = 0.25 \text{ T}$). C) 1 $^{\text{er}}$, 2 $^{\text{o}}$ y 3 $^{\text{er}}$ ciclos termomagnéticos ($H = 1 \text{ T}$, 40 K/min, atmósfera normal): 1 $^{\text{er}}$ calentamiento hasta 150 $^{\circ}\text{C}$ (línea verde), 1 $^{\text{er}}$ enfriamiento (línea verde discontinua), 2 $^{\text{o}}$ calentamiento hasta 350 $^{\circ}\text{C}$ (línea morada), 2 $^{\text{o}}$ enfriamiento (línea morada discontinua), 3 $^{\text{er}}$ calentamiento hasta 700 $^{\circ}\text{C}$ (línea roja), 3 $^{\text{er}}$ enfriamiento (línea discontinua azul), 1 $^{\text{a}}$ y 2 $^{\text{a}}$ derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de 3 $^{\text{er}}$ calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 4 $^{\text{o}}$ ciclo termomagnético ($H = 1 \text{ T}$, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700 $^{\circ}\text{C}$ (código de colores igual que en C).

Los resultados para la muestra G3075 aparecen en la Figura A.2.8. En esta muestra, la primera curva de calentamiento sí presenta una caída de la imanación importante por debajo de 100 $^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la T_c de la goethita (que oscila habitualmente entre los 80 y los 120 $^{\circ}\text{C}$), aunque los datos no son lo suficientemente buenos como para hacer un cálculo preciso de la temperatura de Curie de la muestra. Aparece también una caída entre 350 y 400 $^{\circ}\text{C}$, debida a la transformación de la goethita original en hematites secundaria. Un zoom de la primera curva de enfriamiento permite apreciar la caída en la imanación entre 650 y 700 $^{\circ}\text{C}$ debida a esta hematites. El segundo ciclo termomagnético, aunque muy ruidoso debido a la baja intensidad de la señal, indica la presencia exclusiva de esta hematites secundaria. Tanto la IRM como el ciclo de histéresis de esta muestra son extremadamente ruidosos y de baja intensidad, indicando un muy bajo contenido ferromagnético, lo que muy probablemente se debe a tamaños de grano muy fino en esta goethita microcristalina, lo que la haría comportarse como un superparamagnético a temperatura ambiente.

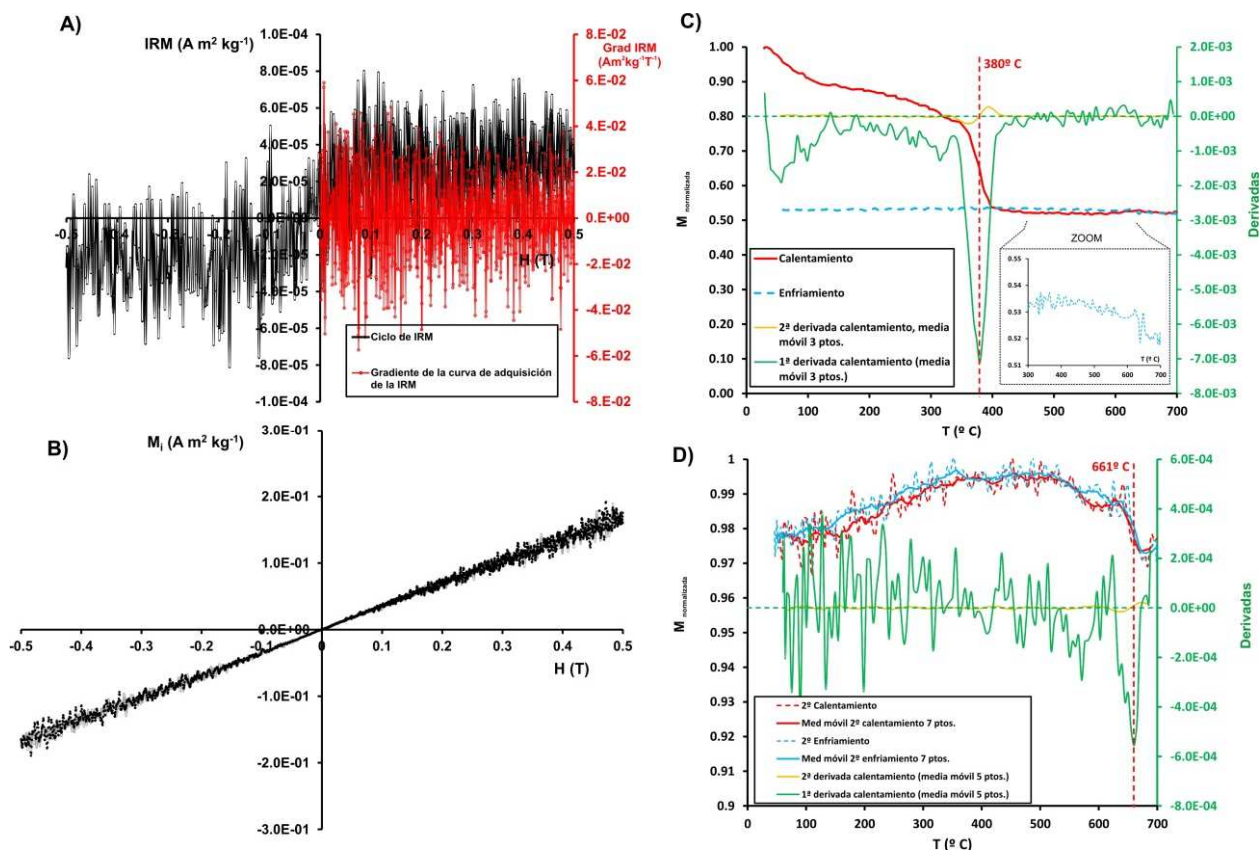


Figura A.2.8. Resultados para la muestra G3075. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} y 2^o ciclos termomagnéticos ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): 1^{er} calentamiento hasta 150° C (línea negra), 1^{er} enfriamiento (línea verde), 2^o calentamiento (línea roja), 2^o enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva de 2^o calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 3^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700° C (código de colores igual que en C).

Hardgrounds

Se analizaron dos muestras procedentes de sendos *hardgrounds* (suelos endurecidos) sucesivos del límite Cenomaniense-Turonense (en el Cretácico Superior, con una edad aproximada de 91 Ma), separados entre sí aproximadamente por 2 m de potencia y muestreados por el autor en 2008 cerca de la localidad de Toujane en el centro-sur de Túnez (muestras Hardground-1 y Hardground-2, la primera por debajo estratigráficamente de la segunda; ver Figura A.2.9). Estas muestras se eligieron *a priori* por el alto contenido en goethita esperable en este tipo de litologías, que se forman cuando capas sedimentarias marinas litificadas previamente por compactación y diagénesis vuelven a aflorar y a formar parte del suelo marino, sufriendo la acción tanto de las aguas marinas oxigenadas como de las comunidades bentónicas especialmente adaptadas a este tipo de fondos marinos “duros”; en estas condiciones se suelen formar concreciones carbonáticas de distintos tipos y suelen aparecer abundantes óxidos y oxi-hidróxidos de hierro reprecipitados en las nuevas condiciones oxidantes. El suelo analizado más antiguo (Hardground-1) presenta colores anaranjados y rojizos, mientras que el superior (Hardground-2) contiene una capa de grano muy fino de tonalidades violetas y rosáceas; estas diferencias de color condujeron al autor a muestrear ambos niveles, por si era posible distinguir magnéticamente distintas mineralogías responsables de la variedad de colores.



Figura A.2.9. Mapa de localización y fotografías en campo de los hardgrounds del límite Cenomaniense-Turonense analizados.

Los resultados de los experimentos se recogen en las Figuras A.2.10 y A.2.11. El Hardground-1 presenta una coercitividad elevada y un espectro de coercitividades de la remanencia casi lineal y muy desplazado hacia campos altos. La IRM está muy lejos de saturarse en 0.5 T. Aparece también una relajación de la IRM muy significativa ($\delta M = 21.8 \pm 0.2\%$), indicando la presencia de una fracción superparamagnética muy importante. La primera curva de calentamiento presenta una caída muy fuerte y brusca por debajo de 100°C , calculándose una temperatura de Curie de 79°C para esta fase, correspondiente a la goethita. Aparece además una caída en la imanación en $300\text{--}350^\circ\text{C}$, debida a la transformación de la goethita en hematites. Hay una pequeña joroba a partir de 350°C , alcanzándose un máximo en torno a los $410\text{--}415^\circ\text{C}$. Después la imanación disminuye paulatinamente hasta los 585°C , indicando que la nueva fase magnética creada durante el calentamiento y responsable de la joroba es probablemente magnetita o maghemita. Tanto la primera curva de enfriamiento como el segundo ciclo termomagnético indican la presencia de hematites (caída en $600\text{--}650^\circ\text{C}$), aunque aparece también una inflexión importante en $240\text{--}250^\circ\text{C}$ que es estable frente a calentamiento. De nuevo, esta inflexión podría indicar que parte de la hematites generada en la muestra es de grano muy fino. Hay que notar que los cálculos de temperatura de Curie del segundo ciclo termomagnético se han realizado mediante el método de la segunda derivada o máxima curvatura (Tauxe, 1998), debido a que con la primera derivada no se obtenían buenos resultados por la baja intensidad de la señal.

El Hardground-2 es igualmente de alta coercitividad, aunque el espectro de la coercitividad de la remanencia es diferente del de Hardground-1: el espectro ya no es lineal, sino que presenta un máximo entre 100 y 200 mT y a partir de ahí el gradiente permanece aproximadamente constante. La IRM sigue sin saturar a 0.5 T y de nuevo observamos una fuerte relajación de la IRM ($\delta M = 18.35 \pm 0.15\%$) que indica una importante cantidad de material superparamagnético. La primera curva de calentamiento presenta caídas leves de la imanación por debajo de 100°C ($T_c = 81^\circ\text{C}$) y en $300\text{--}360^\circ\text{C}$, debidas a la presencia de goethita. La imanación disminuye después progresivamente hasta los $600\text{--}650^\circ\text{C}$ (un cálculo estricto de la T_c basado en la máxima curvatura arroja un resultado de 641°C ; se ha recurrido a este método porque el basado en la primera derivada no era efectivo). Esto apunta a la presencia de hematites, ya sea original o resultante de la transformación térmica de la goethita. La curva de enfriamiento indica la presencia exclusivamente de esta hematites. El segundo ciclo termomagnético es peculiar: la curva de calentamiento muestra un incremento o joroba a partir de 250°C , con un máximo amplio entre 450 y 480°C , disminuyendo la imanación a partir de ahí hasta los $650\text{--}660^\circ\text{C}$. La segunda curva de enfriamiento muestra solamente la presencia de esta hematites, igual que la primera curva de enfriamiento. Un tercer ciclo termomagnético

(no mostrado en la figura) resultó ser exactamente igual que el segundo, por tanto la joroba descrita es estable frente a calentamiento. Esto indica que no se trata de una transformación mineralógica que genere fases con mayor imanación, sino que probablemente se deba a un fenómeno de activación térmica de la hematites de la muestra (hay que hacer notar que, por razones instrumentales, los ciclos se midieron bajo un campo externo de sólo 170 mT, con lo que realmente no estamos alcanzando la saturación ni de la goethita ni de la hematites y por tanto las curvas pueden fácilmente reflejar esta clase de efectos térmicos, quizás similares a los picos de Hopkinson que se observan en las curvas termomagnéticas de susceptibilidad frente a temperatura).

Aunque los datos indican que en ambos hardgrounds encontramos abundante goethita, el Hardground-1 está completamente dominado por ella, mientras que en el Hardground-2, muy probablemente, coexisten la goethita con una importante fracción de hematites original. Esta diferencia es sugerida por la propia diferencia de colores: anaranjado en Hardgroun-1 y rosáceo-violeta en Hardground-2.

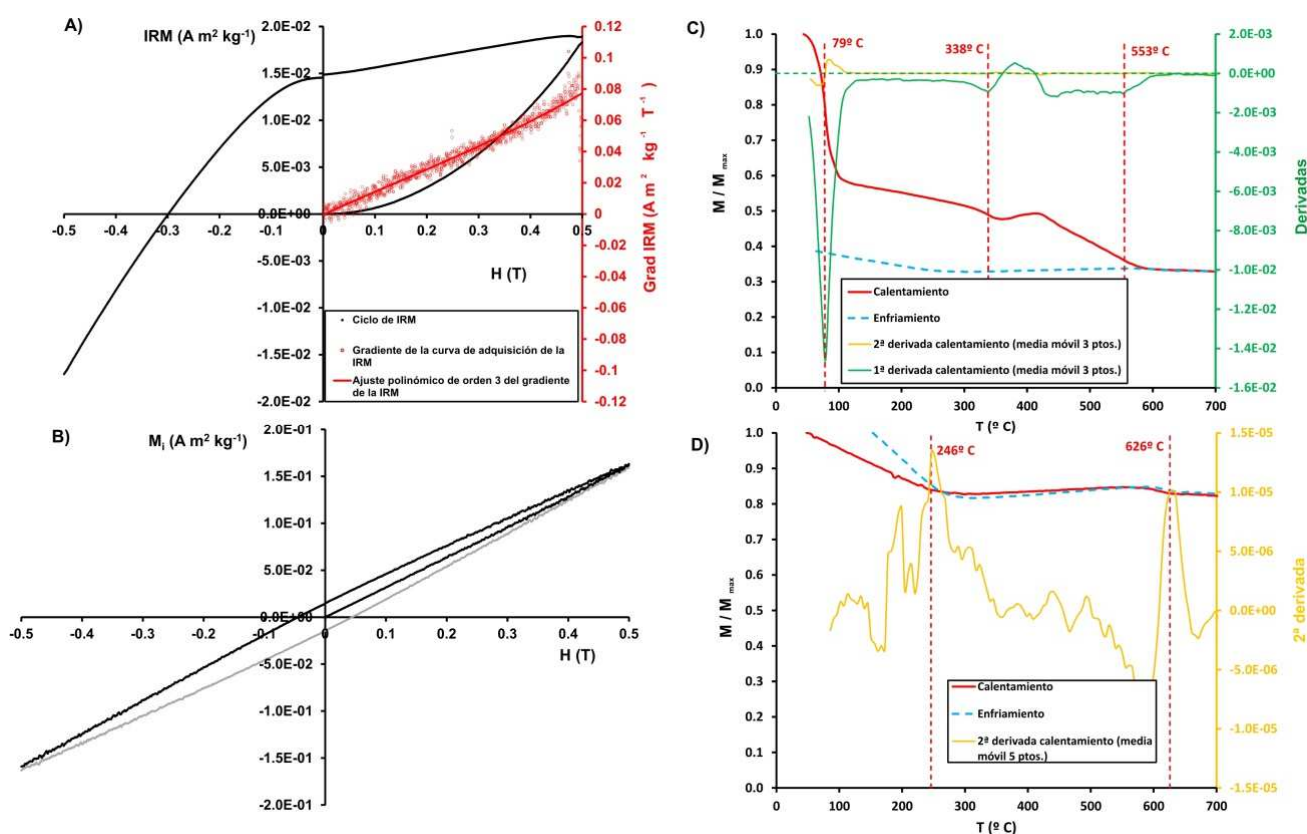


Figura A.2.10. Resultados para la muestra Hardground-1. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); ajuste polinómico del gradiente (polinomio 6º grado; línea continua roja). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1º ciclo termomagnético ($H = 1$ T, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1ª y 2ª derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2º ciclo termomagnético ($H = 1$ T, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700º C (código de colores igual que en C).

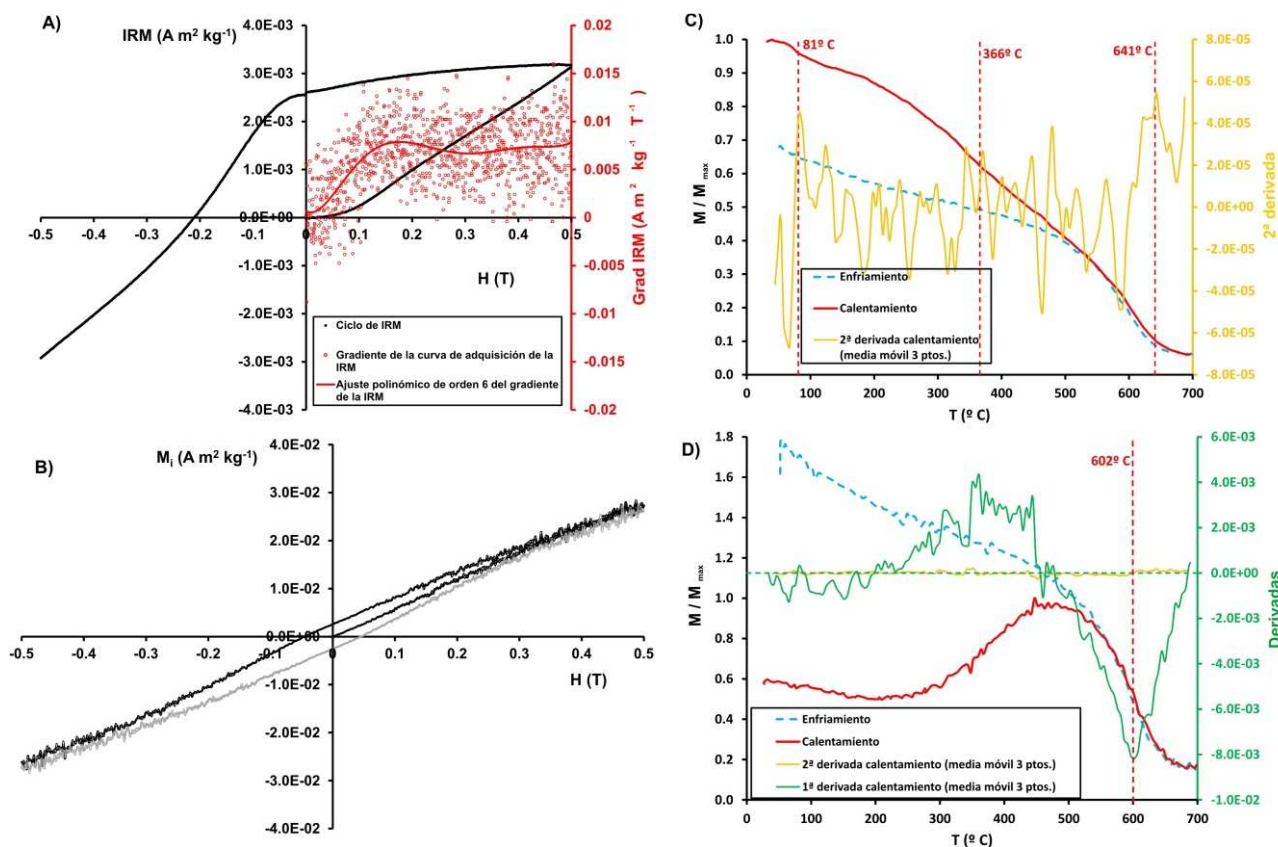


Figura A.2.11. Resultados para la muestra Hardground-2. A) Ciclo de remanencia: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); ajuste polinómico del gradiente (polinomio 6 $^{\circ}$ grado; línea continua roja). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1 er ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul) y 2 a derivada de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (línea naranja). D) 2 o ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700 $^{\circ}C$ (código de colores igual que en C, más línea verde para la 1 a derivada de la curva de calentamiento).

A.2.4. Limonita

Se analizaron dos muestras de limonita comerciales, denominadas Limo-1 y Limo-2, la primera de ellas adquirida en Natura (Madrid) y la segunda cedida amablemente por Lucía Lozano (adquirida originalmente en Natura-Kucera, Barcelona). Tradicionalmente, el término limonita denota una mezcla de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro hidratados de composición variable y tonalidades también variables pero dominadas por los rojos, naranjas y amarillos. No se trata por tanto de una especie mineral en sentido estricto, sino de un agregado indiferenciado de diversos óxidos de hierro, algunos cristalizados y otros amorfos. No obstante, el constituyente principal suele ser goethita microcristalina o criptocristalina, probablemente seguido en abundancia por la lepidocrocita, ferrihidrita, etc. (Mottana et al., 1977; Thompson y Oldfield, 1986; Evans y Heller, 2003). Para algunos autores, el término limonita es equivalente a ferrihidrita y suele formularse como $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ (Evans y Heller, 2003). Los resultados de los experimentos aparecen en las Figuras A.2.12 (Limo-1) y A.2.13 (Limo-2).

La IRM de ambas muestras es similar pero no idéntica. Ambas son de muy alta coercitividad y no saturan a 0.5 T. Para Limo-1 se pudo medir IRM e histéresis con la VFTB, alcanzando un campo de 1 T, además de con el *Coercivity Spectrometer* (que llega sólo hasta 0.5 T). Limo-1 no satura ni siquiera a 1 T, aunque la curvatura indica que a ese campo ya se aproxima más a la saturación. Ambos espectros de

coercitividads están muy desplazados hacia campos altos, aunque el de Limo-1 presenta un máximo entre 350 y 400 mT, pico que no llega a alcanzarse en Limo-2 por debajo de 500 mT. Otra diferencia es la relajación de la IRM, ínfima en Limo-1 ($\delta M = 0.85 \pm 0.02\%$) pero apreciable en Limo-2 ($\delta M = 6.7 \pm 0.1\%$), lo que indica que en Limo-2 hay una fracción apreciable de material superparamagnético. Este hecho explica también las diferencias observadas en los ciclos de histéresis, mucho más amplio en Limo-1 y más estrecho en Limo-2.

Los ciclos termomagnéticos de ambas muestras son similares: las primeras curvas de calentamiento muestran caídas entre 300 y 400° C, debidas a la transformación de goethita en hematites, y además la curva de Limo-2 presenta una caída por debajo de 100° C ($T_c = 92^\circ \text{C}$), confirmando la presencia de goethita. Pero en ambas muestras la caída más importante se produce entre 600 y 650° C ($T_c = 633^\circ \text{C}$ en Limo-1 y 623°C en Limo-2), indicando la presencia de hematites. Tanto las curvas de enfriamiento como el segundo ciclo termomagnético de Limo-1 revelan que la única fase presente después del primer calentamiento es esta hematites. Gran parte de esta hematites debe proceder de la transformación de la goethita, pero es posible que también hubiera una fracción de hematites original en ambas muestras.

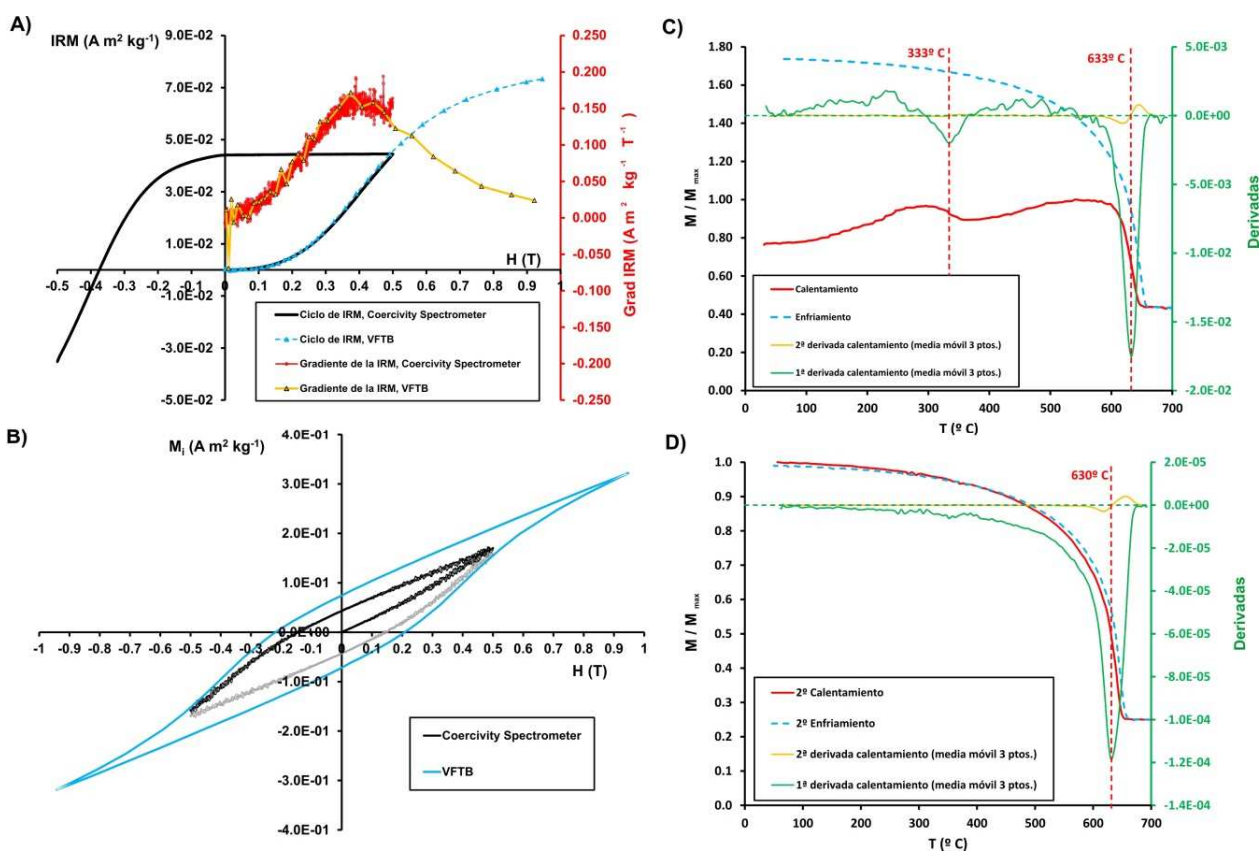


Figura A.2.12. Resultados para la muestra Limo-1. A) Ciclo de remanencia medido con el Coercivity Spectrometer: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). Curva de adquisición de la IRM medida con la VFTB (azul) y gradiente de la misma (amarillo-naranja). B) Ciclos de histéresis (sin corrección paramagnética) obtenidos con el Coercivity Spectrometer (línea negra y gris) y con la VFTB (línea azul). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170 \text{ mT}$, 40 K/min , atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2^o ciclo termomagnético ($H = 170 \text{ mT}$, 40 K/min , atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700°C (código de colores igual que en C).

Un aspecto adicional que diferencia ambas muestras es que en la primera curva de calentamiento de Limo-1 se observa un incremento en la imanación hasta alcanzar un máximo en torno a $290\text{-}300^\circ \text{C}$, y

luego otro incremento hasta 550° C. La curva de Limo-2, por el contrario, no presenta esta característica, sino que la imanación es decreciente. Ambas muestras se midieron en un campo de 170 mT. Tentativamente, cabe sugerir que los incrementos observados en Limo-1 se deban a la transformación térmica de óxidos de hierro amorfos o pobremente cristalinos (tipo ferrihidrita) en fases cristalinas ferromagnéticas (por ejemplo hematites), con el consiguiente aumento de la imanación. Si esta propuesta fuese correcta, no observar estos aumentos en Limo-2 indicaría un mayor grado de cristalinidad y un menor porcentaje de óxidos de hierro amorfos en Limo-2 que en Limo-1.

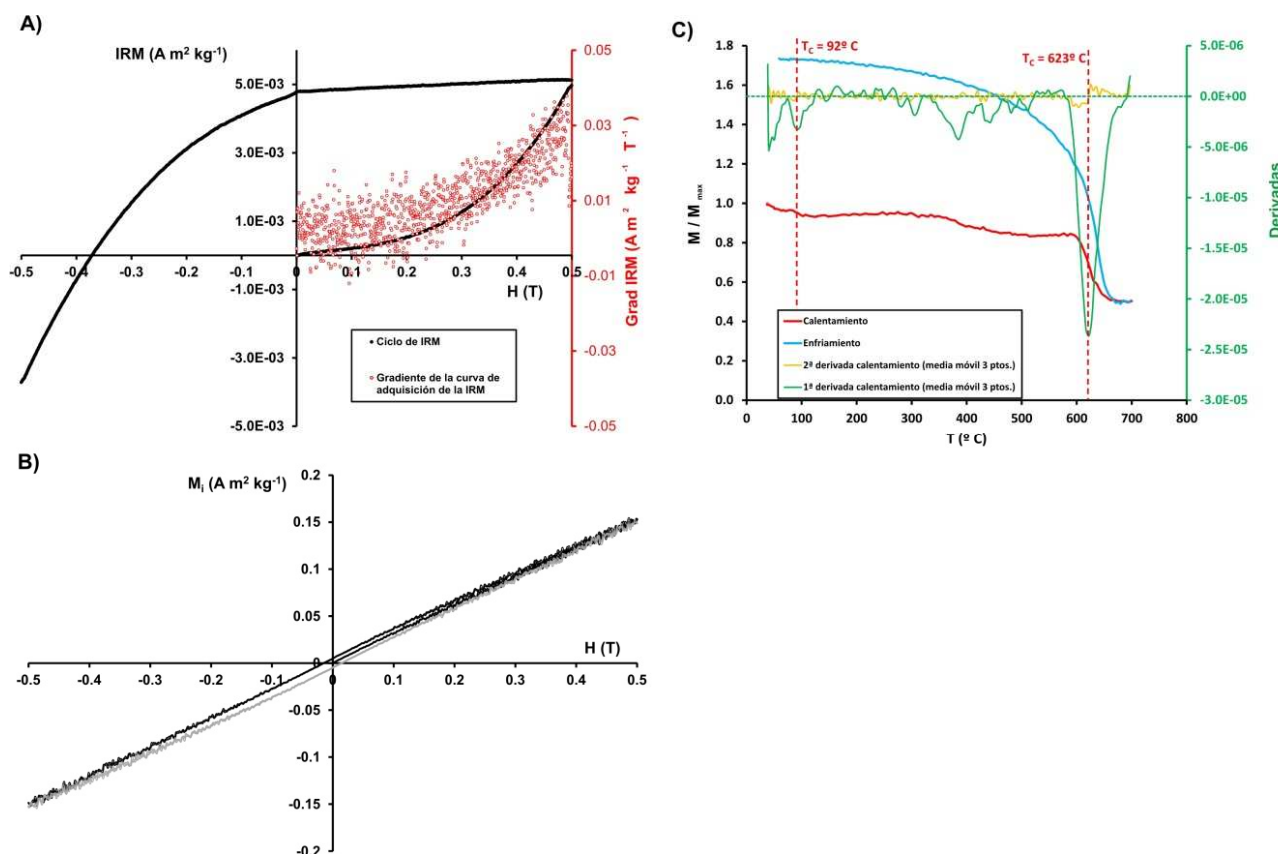


Figura A.2.13. Resultados para la muestra Limo-2. A) Ciclo de remanencia medido con el Coercivity Spectrometer: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). Curva de adquisición de la IRM medida con la VFTB (azul) y gradiente de la misma (amarillo-naranja). B) Ciclos de histéresis (sin corrección paramagnética) obtenidos con el Coercivity Spectrometer (línea negra y gris) y con la VFTB (línea azul). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2^o ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal) realizado sobre la muestra previamente calentada hasta 700° C (código de colores igual que en C).

A.2.5. Lepidocrocita

No se consiguió ninguna muestra de lepidocrocita (γ -FeOOH, polimorfo de la goethita) para este estudio. Se analizaron dos muestras del IGME cedidas por Rafael Lozano, catalogadas como lepidocrocita, pero que resultaron ser muestras de goethita mal identificadas (una de ellas, G3075, se incluyen en el apartado de goethitas de este apéndice). A pesar de esto, se incluyen aquí los resultados obtenidos por Gendler et al. (2005) sobre muestras de lepidocrocita, por motivos de completitud del presente compendio (Figura A.2.14). Estos autores midieron ciclos termomagnéticos en tres muestras de lepidocrocita, L1, L2 y

Lnd. Las dos primeras fueron sintetizadas en laboratorio por precipitación a partir de una disolución rica en Fe^{2+} . Los datos de difracción de rayos X de los autores indicaron que L1 era una lepidocrocita pura bien cristalizada, mientras que L2 presentaba un grado de cristalización pobre y aparecía mezclada con goethita. La muestra Lnd fue preparada a partir de lepidocrocita natural pura dispersada en una matriz de arcilla (caolinita).

En esencia, los resultados de Gendler et al. (2005) muestran la transformación térmica de la lepidocrocita. A partir de 200-280° C (Cornell y Schwertmann, 2000), la lepidocrocita antiferromagnética (que se encuentra en estado paramagnético debido a que estamos por encima de su temperatura de Neel) comienza a transformarse en maghemita fuertemente ferrimagnética, lo que resulta en un aumento muy fuerte de la imanación de saturación. Ésta alcanza un máximo en el rango 350-450° C. A partir de ahí decrece rápidamente, debido a que se alcanza la temperatura de Curie de la maghemita y a que esta maghemita se invierte en hematites al ser calentada (y siendo la imanación de saturación de la hematites 1-2 órdenes de magnitud inferior a la de la maghemita). Estas transformaciones resultan en una joroba característica en las curvas de imanación de saturación frente a temperatura. Esta joroba puede ser simple (un solo máximo) o compleja (dos máximos sucesivos, o una curva con claras asimetrías). En las muestras analizadas por Gendler et al. (2005), las jorobas de las curvas de imanación pueden ser modelizadas mediante dos distribuciones de Gauss (cuyos parámetros aparecen en la Figura A.2.14), que los autores interpretan como poblaciones distintas de maghemita diferenciadas por parámetros tales como tamaño de grano/cristal, forma, etc. Tentativamente, cabe deducir que la complejidad de las curvas depende de la composición exacta inicial de la muestra, cuando ésta contiene más minerales además de la lepidocrocita, y del grado de cristalinidad de la misma.

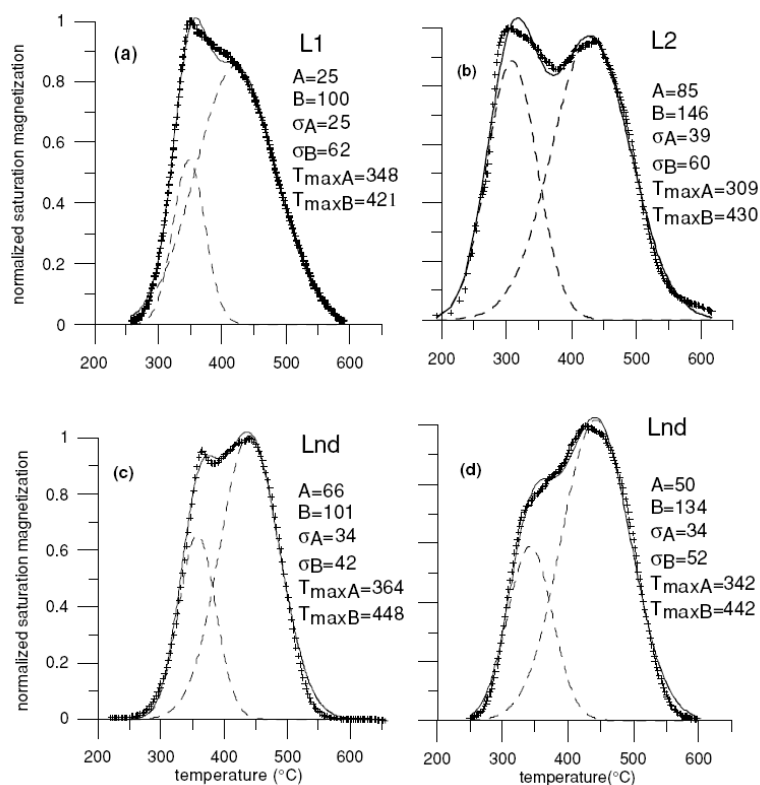


Figura A.2.14. Resultados termomagnéticos obtenidos por Gendler et al. (2005) en muestras de lepidocrocita. Curvas de calentamiento medidas (cruces) y ajustadas (líneas continuas) a partir de la superposición de dos poblaciones con distribución gaussiana (líneas discontinuas; parámetros numéricos a la derecha). Las curvas a) y b) fueron medidas con un VSM (Vibrating Sample Magnetometer), a 0.5 K/s y $H=0.45$ T; c) fue medida con una balanza de Curie, a 1 K/s; d) fue medida con una balanza de Curie, a 5 K/s y $H=0.3$ T.

Una conclusión importante que puede extraerse de estos resultados es que la transformación lepidocrocita \rightarrow maghemita \rightarrow hematites que da origen a la forma característica de los ciclos termomagnéticos de la lepidocrocita, aunque puede presentar complejidad y variedad en sus detalles, parece comenzar siempre a temperaturas inferiores o cercanas a 300° C (Cornell y Schwertmann, 2000). Como se verá en el siguiente apartado, ésta característica diferencia estas curvas de las que resultan de la transformación de la pirita en magnetita y hematites en experimentos semejantes.

A.2.6. Pirita

Además de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, se han analizado varios sulfuros de hierro, por su relevancia potencial en el caso del límite K-T, donde las condiciones diagenéticas parecen haber favorecido la precipitación temprana de sulfuros, principalmente pirita. A modo ilustrativo, la Figura A.2.15 muestra el campo de estabilidad de diferentes sulfuros y óxidos de hierro en condiciones anaeróbicas, en función del potencial redox (E_h) y de la concentración de iones sulfuro (pS^- , definido de modo análogo al pH) de las aguas intersticiales en los sedimentos (Snowball y Torii, 1999). Dependiendo de estas condiciones, durante la diagénesis temprana de los sedimentos precipitará preferentemente una u otra de las especies. Así mismo, si posteriormente las condiciones cambian antes de que el sedimento quede litificado, las especies precipitadas pueden volverse inestables y ser sustituidas por otras. Este sería el caso, por ejemplo, si las condiciones originales fueran reductoras y conducentes a la precipitación de sulfuros de hierro y posteriormente cambiasen a oxidantes, siendo reemplazados los sulfuros progresivamente por óxidos de hierro.

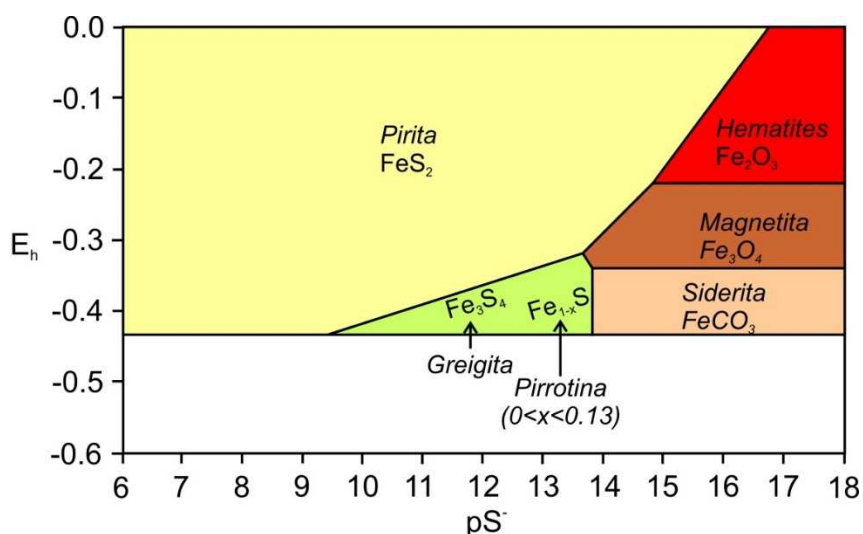


Figura A.2.15. Campo de estabilidad de diferentes sulfuros y óxidos de hierro para soluciones acuosas anaeróbicas, representando las condiciones medias en el sedimento marino superficial (Snowball y Torii, 1999).

Se analizó una muestra de pirita pura (FeS_2), procedente de la faja pirítica del suroeste de Iberia (concretamente de Badajoz) y cedida por la doctora Fátima Martín Hernández, consistente en dos cubos intercrecidos de aproximadamente 13 mm de lado. Se sometió un fragmento de esta muestra a tres ciclos termomagnéticos sucesivos, bajo un campo externo de 1 T, una tasa de calentamiento/enfriamiento de 40 K/min, y una temperatura máxima de 800° C. Se midieron ciclos de histéresis y remanencia, así como la susceptibilidad magnética, antes y después de cada uno de los ciclos termomagnéticos. El objetivo de estos experimentos fue observar y caracterizar los cambios mineralógicos que experimenta la pirita al ser calentada en atmósfera normal. La pirita pura es un mineral paramagnético, pero al calentarla en

atmósfera oxidante se transforma en óxidos de hierro, como se verá a continuación. Los resultados aparecen en la Figura A.2.16.

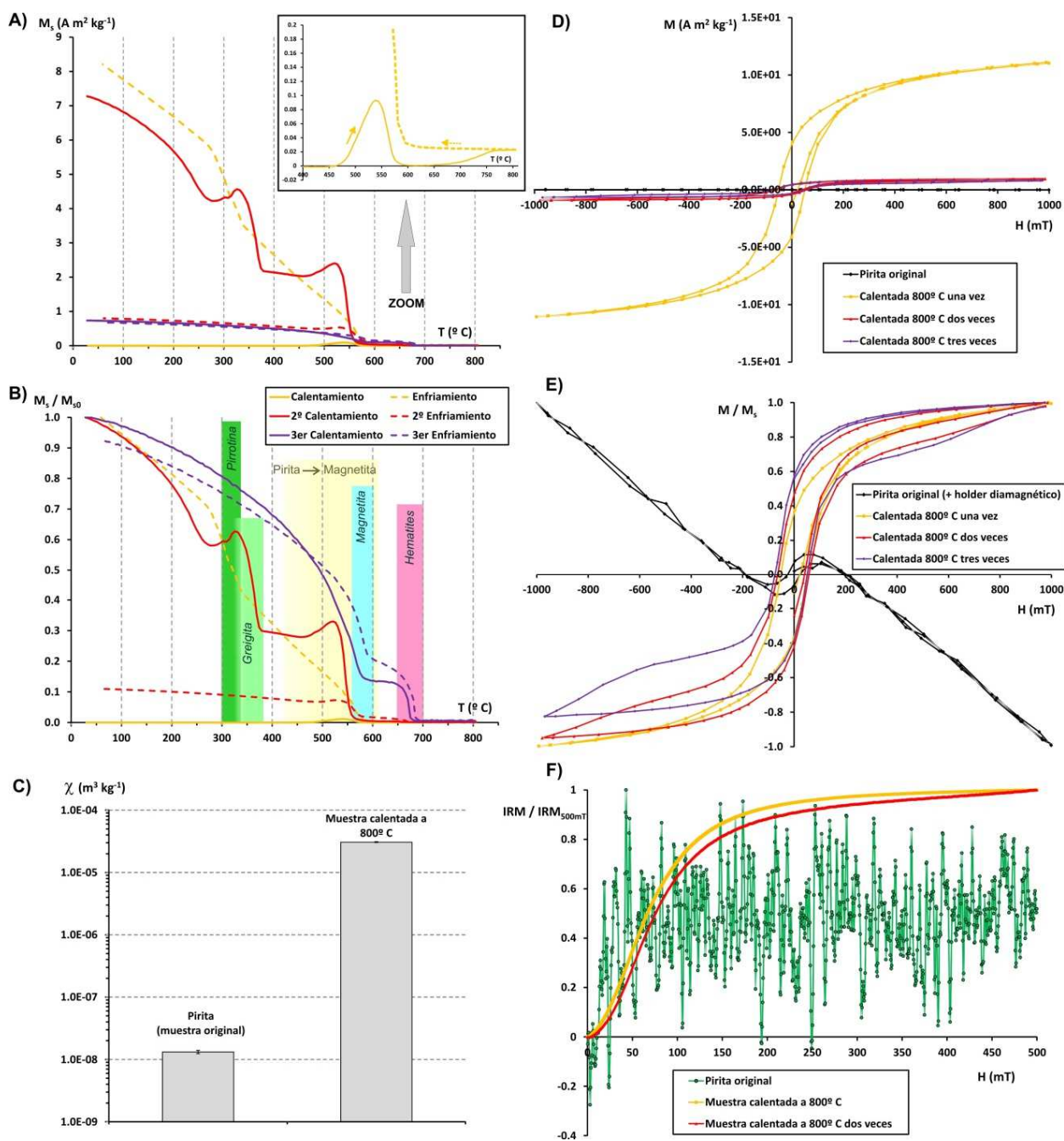


Figura A.2.16. Resultados para la muestra de pirita. A) Los tres ciclos termomagnéticos sucesivos y una ampliación para poder apreciar la primera curva de calentamiento. B) Los tres ciclos termomagnéticos normalizados; los rectángulos de colores indican las caídas de la imanación debidas a las temperaturas de Curie de la hematites (rosa), la magnetita (azul), la pirrotina (verde intenso) y la greigita (verde claro); también se indica el rango de temperaturas típico de transformación de la pirita en magnetita (amarillo). C) Susceptibilidad magnética antes y después de medir el primer ciclo termomagnético (escala logarítmica). D) Ciclos de histéresis original y tras cada uno de los ciclos termomagnéticos. E) Ciclos de histéresis normalizados. E) Curvas de adquisición de la IRM normalizadas para la muestra original y tras los dos primeros ciclos termomagnéticos.

En la primera curva de calentamiento la imanación es muy baja y negativa por debajo de los 450°C. Este comportamiento diamagnético se debe a que la señal del portamuestras (*holder*) del instrumento, hecho de cuarzo, domina el comportamiento de la muestra. Por encima de 450°C la imanación empieza a

aumentar rápidamente, alcanzando un máximo en 540° C y decayendo después hasta valores muy bajos por debajo de 600° C. Esta “joroba” es típica de la transformación de la pirita en magnetita que se activa por calentamiento de la muestra en atmósfera oxidante. Esta magnetita, aunque continúa formándose a partir de la pirita por encima de los 600° C (como demuestra el leve y progresivo incremento de la imanación por encima de 650-700° C, debido al comportamiento paramagnético de la magnetita por encima de su T_c), tiene una temperatura de Curie de 585° C, por lo que su imanación decae drásticamente a esa temperatura. La primera curva de enfriamiento muestra la aparición de abundante magnetita, pero también muestra una caída importante en el rango 280-330° C. Esta caída se debe, probablemente, a la aparición de sulfuros de hierro ferromagnéticos en la muestra.

Aunque pueda parecer sorprendente la formación de sulfuros ferromagnéticos en atmósfera oxidante, hay que considerar que a medida que las capas externas de la pirita (FeS_2) se van transformando en magnetita (Fe_3O_4), es esperable que en las capas interiores adyacentes se produzca una reorganización importante de fases debido a la migración de iones en la red cristalina activada térmicamente. La oxidación superficial debe por fuerza provocar la ruptura de la estequiometría de las capas internas adyacentes, con lo que no es extraño que la pirita se transforme localmente en otros sulfuros de hierro, como por ejemplo greigita (Fe_3S_4) o pirrotinas intermedia ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), hexagonal (Fe_9S_{10}) y monoclinica (Fe_7S_8). La pirrotina hexagonal es antiferromagnética pura o impura muy débil, pero la monoclinica es ferrimagnética con una temperatura de Curie en el rango 300-330° C y una imanación de saturación de 20 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. La greigita es fuertemente ferrimagnética con $T_c > 322^\circ\text{C}$ e imanación de saturación de 25-30 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Hay que señalar que diversos estudios han indicado que la pirita se transforma, mediante calentamiento en atmósfera inerte, en una mezcla de pirrotina y azufre (Hoare et al., 1988; Krs et al., 1992; Dekkers et al., 2000). Por tanto, si durante el experimento termomagnético se han mantenido microambientes reductores en el interior de la pirita mientras las capas externas se van oxidando, no es extraño que se produzca la generación de otros sulfuros tipo pirrotina.

La segunda curva de calentamiento sigue presentando una joroba por encima de 450° C que decae antes de 600° C, indicando que la pirita superviviente al primer ciclo sigue transformándose en magnetita. Además, aparece otra joroba a partir de 280-290° C con una caída fuerte en el rango 330-380° C. Estas temperaturas sugieren dos posibilidades para el origen de esta joroba. Primera, que durante este segundo calentamiento se está creando greigita en la muestra. De nuevo, para explicar su génesis cabe recurrir al argumento anterior: a medida que la oxidación progresa desde el exterior de la muestra hacia su interior, los iones de la red cristalina del resto de la muestra deben reorganizarse, dando lugar a la aparición de nuevos sulfuros de hierro. O segunda, que durante el primer calentamiento parte de la pirita se haya oxidado para dar óxidos de hierro amorfos o nanocristalinos (tipo ferrihidrita) y que durante el segundo calentamiento estos óxidos se transforman en maghemita (aumentando la imanación a partir de 280° C) y luego ésta se invierte en hematites (disminuyendo la imanación entre 330 y 380° C). Esta segunda posibilidad implicaría que esta joroba sería similar a los aumentos en la imanación observados durante el calentamiento de la muestra de limonita Limo-1 (ver apartado A.2.4). En la segunda curva de enfriamiento se aprecia que la imanación total ha disminuido mucho y además aparecen indicios claros de hematites (caída por debajo de 675° C), aunque la caída más importante sigue estando en torno a 550-575° C. Esto indica que la magnetita generada durante los dos primeros calentamientos se está oxidando, dando origen a hematites. La segunda curva de enfriamiento ya no muestra ninguna caída en el rango 280-400° C, lo que indica que todos los sulfuros han sido ya oxidados. La tercera curva de calentamiento muestra sólo dos caídas en la imanación: una por debajo de 580-575° C debida a la magnetita; y otra por debajo de 675-680° C debida a la hematites. La tercera curva de enfriamiento muestra esas dos mismas fases, pero con un

aumento de la importancia relativa de la hematites respecto a la magnetita. Ello se debe a la oxidación progresiva de la magnetita (Fe_3O_4) en hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Los datos de susceptibilidad, histéresis e IRM no hacen sino confirmar las conclusiones extraídas de la información termomagnética. La susceptibilidad de la muestra original es muy baja, debido al carácter paramagnético de la pirita, pero después del primer ciclo termomagnético se incrementa drásticamente (3 órdenes de magnitud) debido a la transformación de la pirita en magnetita. A la imanación de saturación deducida de los ciclos de histéresis le sucede lo mismo, al igual que a la $\text{IRM}_{500\text{mT}}$. Tanto los ciclos de histéresis normalizados como las curvas de adquisición de la IRM normalizada revelan que los sucesivos ciclos termomagnéticos transforman progresivamente esa magnetita en una fase de mayor coercitividad y menor imanación de saturación, es decir son coherentes con la oxidación progresiva de la magnetita en hematites (nótese por ejemplo que los ciclos de histéresis empiezan a mostrar claramente la característica denominada *cintura de avispa*, debida a la coexistencia de una fase de baja coercitividad con otra de alta coercitividad). Por último, mencionaremos que tanto el ciclo de histéresis como la curva de IRM de la muestra de pirita original indican la presencia de una pequeñísima, pero apreciable, cantidad de material ferromagnético. Probablemente se trate de pequeñas impurezas ferromagnéticas de la propia muestra (por ejemplo pequeñas zonas de oxidación en superficie).

Además de presentar estos nuevos resultados, a continuación (Figura A.2.17) se recogen los resultados obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) tras realizar experimentos termomagnéticos en muestras de pirita. Estos autores analizaron tres tipos de muestras de pirita: macrocristales similares al analizado en el presente trabajo (*pyrite* en la Figura A.2.17); una muestra de pirita pulverizada y almacenada en atmósfera normal durante varios meses antes de su análisis (*altered pyrite*); y sedimentos ricos en pirita framboidal del lago Aibi, en el NO de China (*pyrite, Lake Aibi*). Además, realizaron experimentos con diferentes ritmos de calentamiento y por consiguiente con diferentes duraciones. Con ritmos de calentamiento elevados (Figura A.2.17 a y b) la pirita macrocristalina se oxida a magnetita, apareciendo la joroba característica entre 400-450 y 600° C. Para ritmos más lentos (y por tanto mayor duración del calentamiento, Figura A.2.17 c), la pirita se oxida a magnetita y ésta a hematites. En el caso de la pirita alterada, los experimentos cortos ya indican tanto la aparición de magnetita como su subsiguiente oxidación a hematites (Figura A.2.17 d y e). Ello se debe a que al tratarse de una muestra pulverizada, el cociente área/volumen de la muestra es muy elevado y los procesos de oxidación son por tanto mucho más eficientes que en un macrocristal. En el caso de los sedimentos ricos en pirita se observa claramente la aparición de la magnetita y su oxidación en hematites (Figura A.2.17 f), de modo muy similar a la pirita alterada.

Hay que mencionar tres aspectos adicionales importantes que se observan en los resultados de Tudryn y Tucholka (2004). En primer lugar, la joroba debida a la oxidación de la pirita en magnetita puede ser simple (un solo pico) o compuesta (dos picos, por ejemplo Figura A.2.17 c y e). Esto indica que existe la posibilidad de que la oxidación se produzca en varias etapas y genere distintas poblaciones de magnetita. En segundo lugar, esta joroba aparece siempre entre 400-450 y 600° C, excepto en el caso del experimento largo sobre el macrocristal de pirita (Figura A.2.17 c), en el que parece apreciarse una pequeña joroba secundaria entre 300 y 400° C. Los datos son insuficientes para determinar qué fases minerales son responsables de esta pequeña joroba. Y en tercer lugar, en el caso de los sedimentos ricos en pirita framboidal la curva de enfriamiento indica que la fase final es la hematites, pero además de la caída característica de la imanación por debajo de 700° C, hay otra inflexión por debajo de 200-250° C, quizá debida a que parte de la hematites generada es de grano muy fino y/o presenta un grado apreciable de sustitución catiónica.

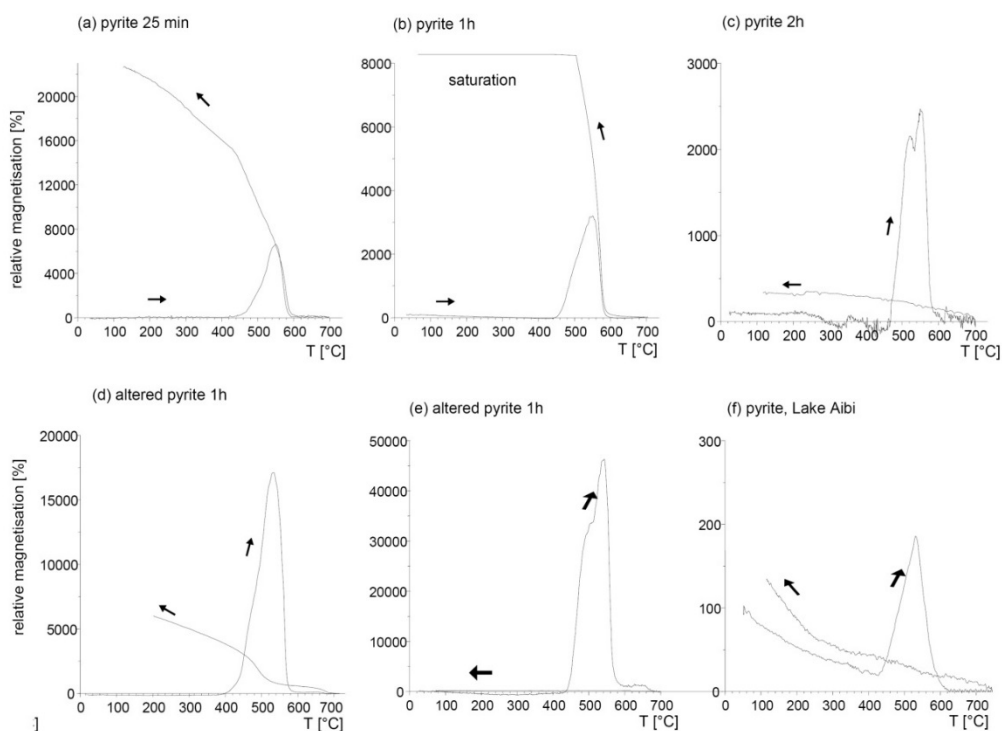


Figura A.2.17. Ciclos termomagnéticos obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) en muestras de pirita, bajo un campo externo de 0.375 T y con una duración de los experimentos indicada en cada gráfica.

A.2.7. Pirrotina

El término pirrotina se refiere a todos los sulfuros de hierro de composición general Fe_{1-x}S con $0 < x < 0.13$, es decir comprendidos entre los términos $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ y Fe_7S_8 (Snowball y Torii, 1999). La pirrotina hexagonal (Fe_9S_{10}) es antiferromagnética, aunque entre 200 y 265° C puede comportarse ferrimagnéticamente (transición λ , ver más abajo). La pirrotina monoclinica (Fe_7S_8) es ferrimagnética con T_c entre 300 y 330° C. Para este trabajo se analizaron dos muestras de pirrotina cedidas por Fátima Martín Hernández (UCM), denominadas Pyr-1 y Pyr-2 (descritas y estudiadas por Martín-Hernández et al., 2008). Los resultados aparecen en la Figura A.2.18.

El espectro de coercitividades de la remanencia de Pyr-2 está dominado por un pico a bajo campo, pero hay una fracción apreciable de alta coercitividad, ya que la IRM no llega a saturar a 1T. El primer ciclo termomagnético de Pyr-2 muestra un pico característico en la curva de calentamiento: la imanación empieza a crecer a partir de 240° C y alcanza un máximo en 260° C, decayendo después rápidamente hasta los 280° C. Estas características corresponden a la llamada transición λ en que la pirrotina hexagonal, antiferromagnética a temperaturas inferiores a los 200° C, experimenta un proceso de reordenación de vacantes activado térmicamente y se convierte en ferrimagnética en un estrecho rango de temperaturas, hasta alcanzar su temperatura de Curie de ~265° C (Dunlop y Özdemir, 1997). Después de este pico una segunda caída algo más suave indica la presencia de una fase con temperatura de Curie de 323° C, correspondiente a la pirrotina monoclinica (ferrimagnética con T_c en el rango 300-330° C). Una tercera caída con $T_c = 566°$ C indica la presencia de magnetita, probablemente formada por oxidación de la pirrotina durante el calentamiento. Este primer ciclo termomagnético indica por tanto que la muestra original contiene una mezcla de pirrotinas hexagonal y monoclinica. La primera curva de enfriamiento de Pyr-2 muestra dos fases: pirrotina (caída en la imanación entre 260 y 315° C) y magnetita (caída en 575° C).

La segunda curva de calentamiento de Pyr-2 muestra estas mismas dos fases, y la segunda curva de enfriamiento también, aunque con una importancia creciente de la magnetita frente a la pirrotina, debido a que el proceso de oxidación progresa con los sucesivos calentamientos. En el caso de la muestra Pyr-1, donde sólo se midió un ciclo termomagnético (Figura A.2.18 E), la curva de calentamiento no presenta indicios de la transición λ , indicando simplemente la presencia de pirrotina monoclinica. La curva de enfriamiento presenta esa misma fase y la aparición de magnetita debido a la oxidación.

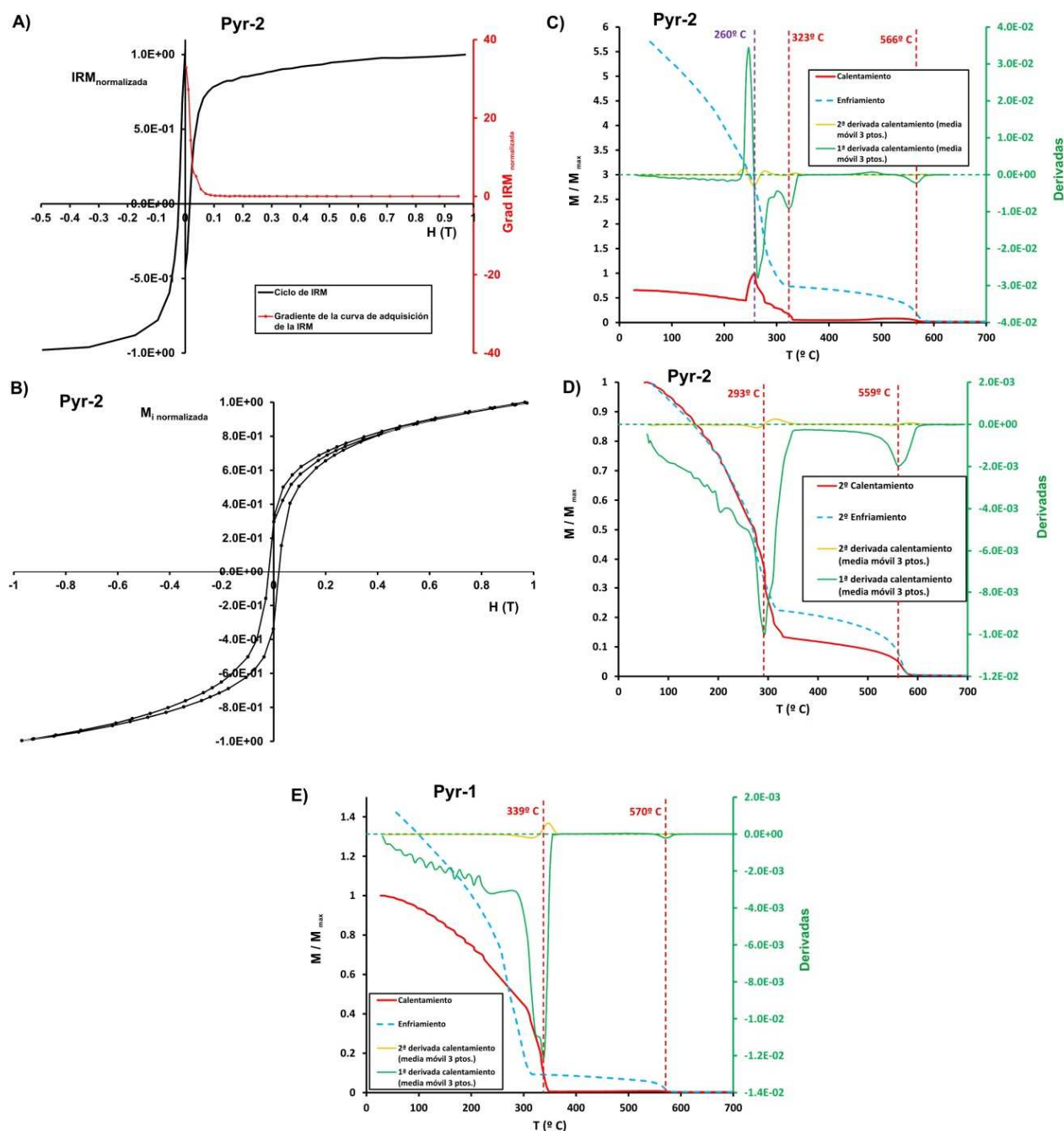


Figura A.2.18. Resultados para las muestras de pirrotina. A) Ciclo de remanencia medido con la VFTB: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ciclo de histéresis para Pyr-2 (sin corrección paramagnética) obtenidos con la VFTB. C) 1^{er} ciclo termomagnético para Pyr-2 ($H = 1\ T$, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1ª y 2ª derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2º ciclo termomagnético ($H = 1\ T$, 40 K/min, atmósfera normal; código de colores igual que en C). E) Primer ciclo termomagnético para Pyr-1 ($H=1\ T$, 40 K/min, atmósfera normal; código de colores igual que en C).

A.2.8. Greigita

La greigita (Fe_3S_4) es un sulfuro de hierro ferrimagnético de estructura similar a la magnetita (Fe_3O_4), pero con temperatura de Curie de alrededor de 330°C (Dunlop y Özdemir, 1997). No se pudo conseguir ninguna muestra de greigita para su análisis, de modo que a continuación se recogen los resultados de dos estudios anteriores. La Figura A.2.19 muestra un ciclo termomagnético obtenido en una muestra de greigita en atmósfera normal por Snowball y Torii (1999). La curva de calentamiento muestra una caída fuerte entre 300 y 400°C . Esta caída se debe tanto a que se alcanza la temperatura de Curie de la greigita ($\sim 330^\circ\text{C}$), como a que ésta se descompone por oxidación. Entre 425 y 600°C aparece un pico o joroba, indicando la creación de una fase magnética transitoria, muy probablemente magnetita, fase que después desaparece (ver curva de enfriamiento) debido a que se oxida probablemente a hematites.

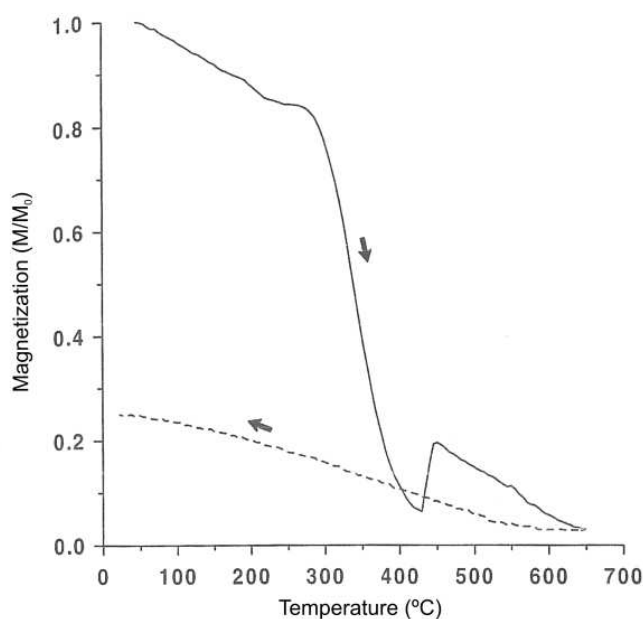


Figura A.2.19. Ciclo termomagnético en atmósfera normal medido para una muestra de greigita por Snowball y Torii (1999).

La Figura A.2.20 muestra los resultados obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) sobre varias muestras de greigita. Estos autores analizaron el comportamiento termomagnético de mezclas de greigita y pirita con proporciones conocidas: greigita pura (Figura A.2.20 a) y mezclas de greigita/pirita en proporciones 1:3, 1:1 y 3:1 (Figura A.2.20 b, c y d, respectivamente). La muestra de greigita pura se comporta de modo muy similar al reportado por Snowball y Torii (1999), con caída entre 300 y 400°C y una joroba debida a la generación de magnetita que comienza en 400 - 425°C y alcanza su máximo entre 450 y 500°C . A medida que se va añadiendo pirita a la mezcla, esta joroba va cobrando mayor importancia relativa, debido a la fuerte oxidación de la pirita en magnetita, y además su máximo parece ir desplazándose hacia temperaturas mayores a 500°C (recordemos que el pico de la joroba típica de la pirita se sitúa en torno a 540°C , ver sección A.2.6). Además, la magnetita generada a partir de la pirita presenta imanaciones muy importantes y es más estable frente al calentamiento subsiguiente, lo que hace que la curva de enfriamiento siga indicando la presencia de magnetita y presente una intensidad mucho mayor respecto a la curva de calentamiento que en el caso de la greigita pura. Estas características deben permitir, en principio, la discriminación de la greigita y la pirita e incluso una estimación relativa de la proporción entre ellas cuando ambas están presentes en una muestra.

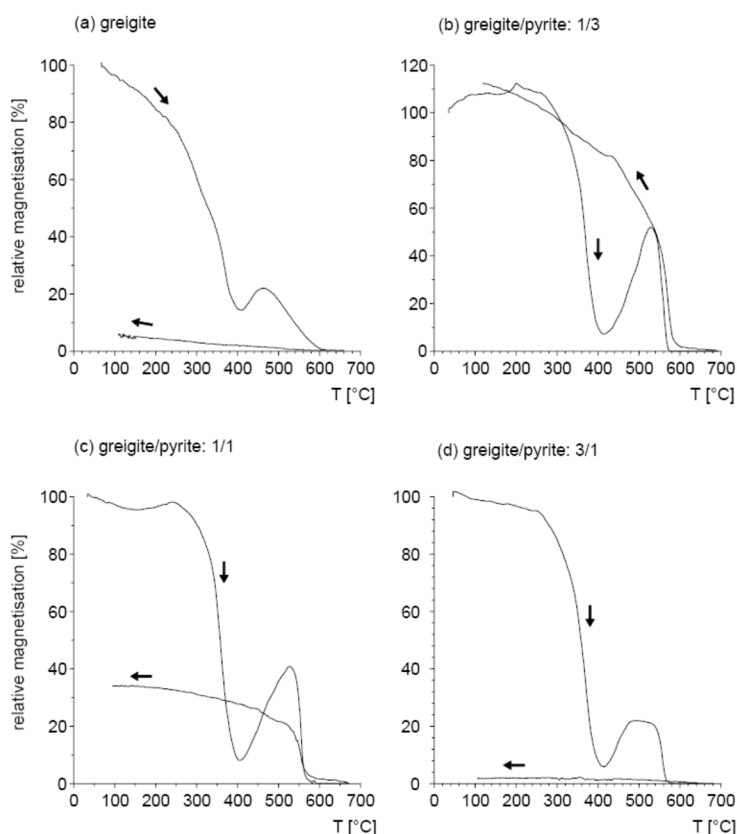


Figura A.2.20. Ciclos termomagnéticos obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) sobre muestras de greigita pura (a) y mezclas de greigita y pirita en distintas proporciones (b, c y d, proporciones en masa), bajo un campo externo de 0.375 T y con una duración de los experimentos de 25 minutos ($\sim 50\text{-}60\text{ K/min}$).

A.2.9. Siderita

Se analizó una muestra comercial de siderita (carbonato férrico, FeCO_3) adquirida en Natura (Madrid; ver fotografía de la muestra en la Figura A.2.21). Aunque se comporta paramagnéticamente a temperatura ambiente, la siderita se transforma en magnetita o maghemita y de ahí en hematites al ser calentada por encima de los 400°C en atmósfera normal (Dunlop y Özdemir, 1997; Pan et al., 2000). Por ello se ha considerado interesante efectuar medidas en una muestra de este mineral, dado que esta transformación podría solaparse o confundirse en principio con las que experimentan la lepidocrocita o la pirita en experimentos similares. La muestra fue sometida a experimentos de IRM, histéresis y termomagnéticos. Los resultados pueden observarse en la Figura A.2.22.



Figura A.2.21. Fotografía de la muestra de siderita analizada.

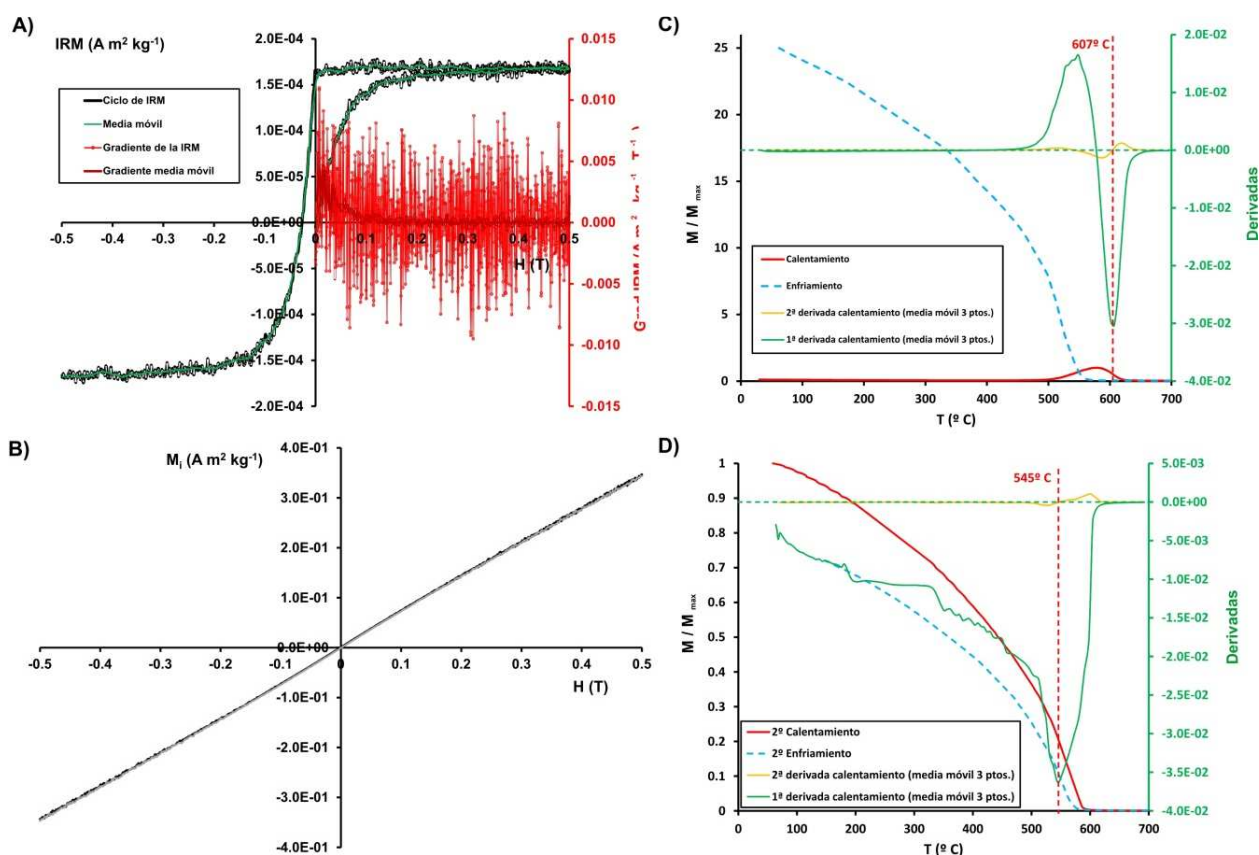


Figura A.2.22. Resultados para la muestra de siderita. A) Ciclo de remanencia medido con el Coercivity Spectrometer: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos); y media móvil del gradiente (línea granate). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2^o ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal; código de colores igual que en C).

El ciclo de histéresis se encuentra dominado por la fracción paramagnética, como era de esperar. La IRM indica la presencia de algunas impurezas ferromagnéticas de baja coercitividad, probablemente magnetitas o titanomagnetitas de origen detrítico o diagenético. Lo más interesante son los ciclos termomagnéticos. La primera curva de calentamiento muestra al principio un decrecimiento muy suave, interrumpido a partir de $450^{\circ}C$ por un incremento rápido en la imanación. Ésta alcanza un máximo en $578^{\circ}C$ y a partir de ahí decrece rápidamente. A partir de la primera derivada se calcula una temperatura de Curie de la nueva fase responsable de esta joroba de alrededor de $607^{\circ}C$. Ni la primera curva de enfriamiento ni el segundo ciclo termomagnético indican la presencia de hematites, sino solamente de una fase estable frente a calentamiento con una temperatura de Curie de alrededor de $545^{\circ}C$. Esto parece indicar que, en el caso de nuestra muestra, la siderita se ha transformado predominantemente en magnetita y que esta magnetita no experimenta muchos cambios en calentamientos sucesivos.

Además de estos resultados propios, en la Figura A.2.23 recogemos también los obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) para dos muestras de siderita, una de ellas pura (similar a la analizada por nosotros) y otra de sedimentos lacustres ricos en siderita procedentes del Lago Ferto (frontera austro-húngara). Para la muestra pura observamos un resultado parecido al nuestro, aunque en su caso la joroba en la curva de calentamiento aparece bastante menos pronunciada y peor definida. La curva de enfriamiento de esta muestra, igual que en nuestro caso, no presenta indicios de hematites, sino

solamente de una fase estable con temperatura de Curie ligeramente inferior a 600° C, lo que indica que se trata de magnetita. Para la muestra de sedimentos lacustres el resultado es algo distinto: la curva de calentamiento es muy similar a la nuestra, con una joroba muy bien definida entre 400 y 600° C, indicando la formación de magnetita o maghemita; la curva de enfriamiento, por el contrario, presenta una imanación muy inferior a la alcanzada en el máximo de la joroba, lo que indica que la nueva fase ferrimagnética formada a partir de la siderita es transitoria y a su vez se transforma rápidamente, probablemente en hematites.

Cabe concluir por tanto que el proceso de transformación térmica de la siderita presenta también complejidad y variabilidad dependiendo de la muestra inicial, su tamaño de grano/cristal o el acompañamiento de minerales accesorios. No obstante, los dos tipos de experimentos indican que esta transformación se produce a partir de 400-450° C y que la joroba resultante alcanza su máximo a temperaturas superiores a los 500° C. Esto concuerda también con los resultados de Pan et al. (2000). Al igual que en el caso de la pirita, este comportamiento parece diferenciar a la siderita del caso de la lepidocrocita, donde tanto el comienzo de la transformación como el pico máximo de imanación parecen suceder a temperaturas sensiblemente inferiores.

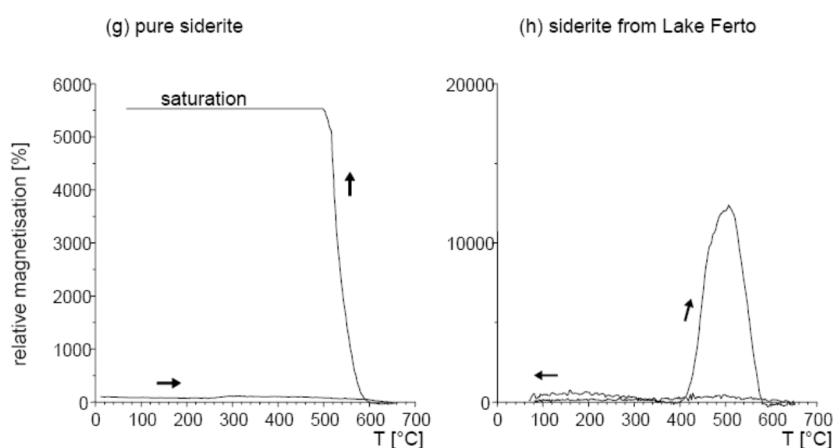


Figura A.2.23. Ciclos termomagnéticos obtenidos por Tudryn y Tucholka (2004) sobre muestras de siderita pura (a) y sedimentos ricos en siderita procedentes del Lago Ferto (frontera austro-húngara; b), bajo un campo externo de 0.375 T, y con una duración de los experimentos de 25 minutos (~ 50-60 K/min).

A.2.10. Magnesioferrita

Dado que en la lámina de impacto del límite K-T se ha encontrado una gran abundancia de espinelas ricas en magnesio y níquel de origen meteorítico, cuya composición normativa está dominada por la magnesioferrita (Glass y Simonson, 2013), se ha considerado pertinente analizar en laboratorio alguna muestra de magnesioferrita de origen terrestre. Las espinelas (*sensu lato*) constituyen un sistema o serie de solución sólida donde los iones hierro pueden aparecer sustituidos por otros cationes en la red cristalina. Dependiendo de qué elementos sustituyan al hierro y en qué proporción, tendremos distintas espinelas. Cuando el elemento sustituyente es el magnesio (Mg^{2+}) se hablará de magnesioferritas, que forman una serie entre los dos términos finales magnetita (Fe_3O_4) y magnesioferrita s.s. ($MgFe_2O_4$). Para este trabajo se analizó una muestra de magnesioferrita cedida por Rafael Lozano del IGME. Esta muestra (Nº 1403) aparecía identificada en el catálogo del Museo Geominero como trevorita, pero un estudio de difracción de rayos X realizado a resultados del presente trabajo indicó que se trataba en realidad de una muestra de

magnesioferrita (R. Lozano, comunicación personal). En la Figura A.2.24 se recogen los resultados de los experimentos de magnetismo de rocas realizados sobre esta muestra.

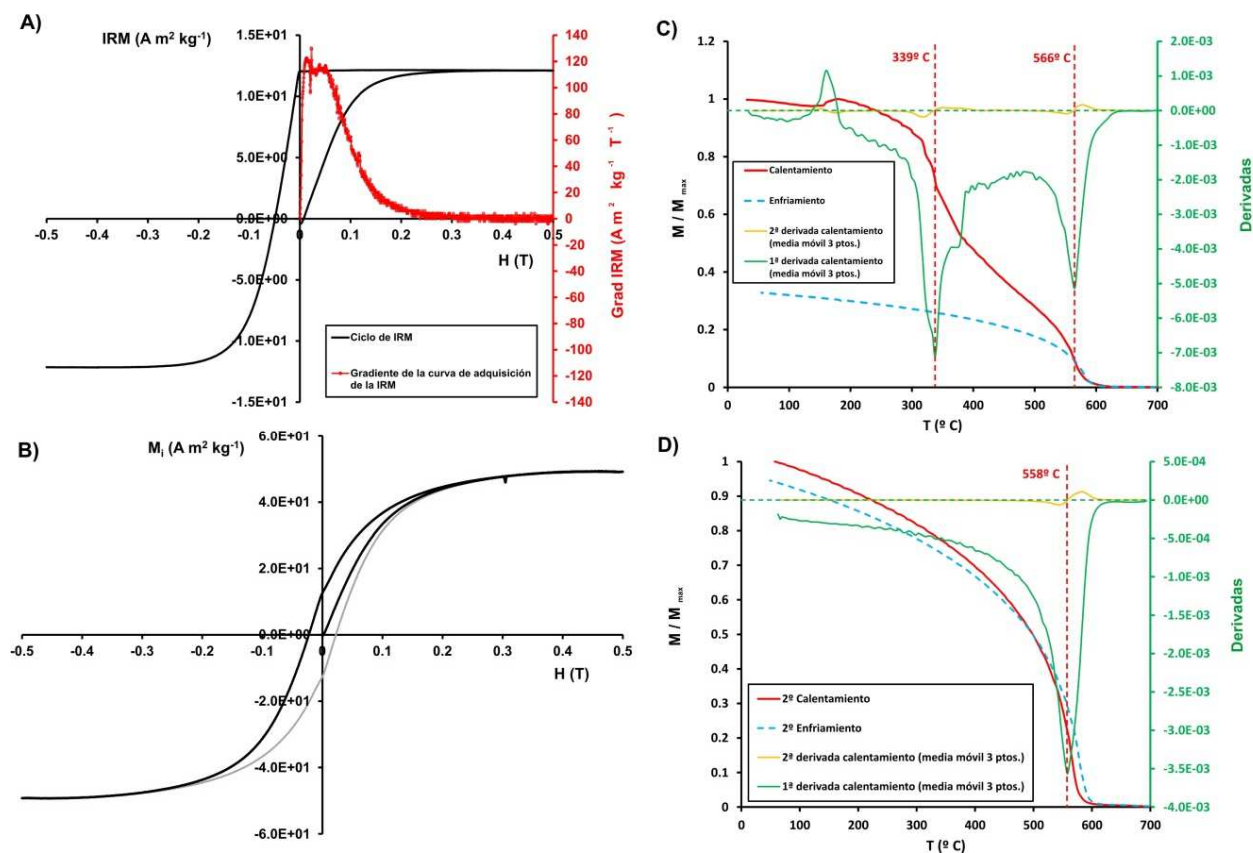


Figura A.2.24. Resultados para la muestra de magnesioferrita. A) Ciclo de remanencia medido con el Coercivity Spectrometer: adquisición y desimación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1ª y 2ª derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente). D) 2º ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal; código de colores igual que en C).

Como vemos, la muestra es de baja coercitividad, saturando su IRM antes de 0.3 T y presentando un espectro de coercitividad de la remanencia desplazado hacia campos bajos, con un máximo bien definido en torno a los 13 mT, aunque este máximo es ancho y se extiende hasta aproximadamente 50 mT. La primera curva de calentamiento muestra dos caídas sucesivas en la imanación. Aplicando el método de la primera derivada, éstas caídas definen unas temperaturas de Curie de 339 y 566°C, respectivamente. La primera curva de enfriamiento y el segundo ciclo termomagnético muestran sólo la fase de mayor T_c , fase estable frente a calentamientos subsiguientes y que puede identificarse como magnetita. La primera T_c (339°C) corresponde a la magnesioferrita. Según Nagata (1961) la magnesioferrita pura tiene una temperatura de Curie de 315°C. Thompson y Oldfield (1986) y Hunt et al. (1995) indican una temperatura de Curie de 440°C para la magnesioferrita, aunque probablemente se refieran a una composición intermedia y no a al mineral puro $MgFe_2O_4$. Según estos datos, la muestra de magnesioferrita analizada en este trabajo presenta dos fases originales: un término de composición cercana a la magnesioferrita pura y otro término de composición cercana a la magnetita pura. Tras un primer calentamiento hasta 700°C, sólo parece sobrevivir la fase de magnetita. El término de magnesioferrita, probablemente por difusión iónica en estado sólido activada térmicamente, se transforma mineralógicamente y su señal desaparece de los ciclos termomagnéticos subsiguientes.

Un último detalle que se aprecia en la primera curva de calentamiento es la existencia de un pequeño incremento en la imanación a partir de 140-150° C, alcanzándose un pequeño máximo o joroba en torno a 170-180° C. Esta característica también desaparece tras el calentamiento. Sugerimos aquí que su origen reside en la presencia de oxi-hidróxidos de hierro en la superficie de la muestra, formados durante la oxidación de la misma al estar expuesta a la acción de la atmósfera.

A.2.11. Cromita

Se ha analizado también una muestra de cromita procedente de la colección del IGME y cedida por Rafael Lozano. La muestra (Nº 2674) fue identificada positivamente como cromita mediante difracción de rayos X. La cromita (FeCr_2O_4) resulta de la sustitución de los iones Fe^{3+} por iones cromo Cr^{3+} en la red cristalina de la magnetita. Como en el caso de las magnesioferritas, los dos términos extremos cromita y magnetita definen una serie de solución sólida. La cromita pura tiene una temperatura de Curie de -185° C (Dunlop y Özdemir, 1997), y por tanto se comporta de modo paramagnético a temperatura ambiente. Pero esta temperatura de Curie va aumentando a medida que disminuye la proporción de cromo en la muestra, hasta llegar a los 575-585° C de la magnetita. Nagata (1961) tabula una temperatura de Curie de 560° C para una cromita de composición $\text{Fe}_{2.64}\text{Cr}_{0.36}\text{O}_4$ (36% de sustitución de Fe^{3+} por Cr^{3+}). Los resultados de los experimentos realizados sobre la muestra de cromita del IGME aparecen en la Figura A.2.25.

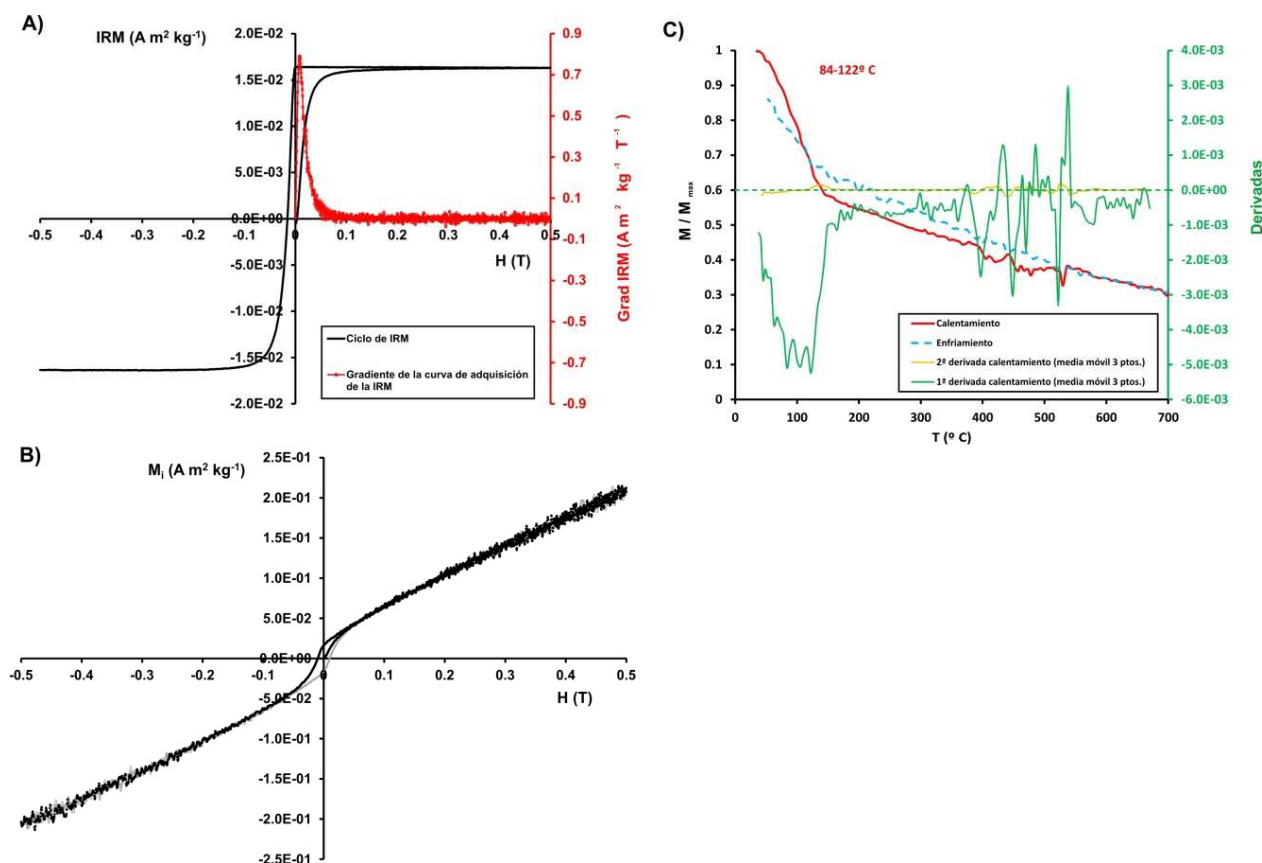


Figura A.2.25. Resultados para la muestra de cromita Nº 2674. A) Ciclo de remanencia medido con el Coercivity Spectrometer: adquisición y desimanación de la IRM (línea continua negra); gradiente de la curva de adquisición (círculos rojos). B) Ciclo de histéresis (sin corrección paramagnética). C) 1^{er} ciclo termomagnético ($H = 170$ mT, 40 K/min, atmósfera normal): calentamiento (línea roja), enfriamiento (línea discontinua azul), 1^a y 2^a derivadas de una media móvil de 3 puntos de la curva calentamiento (líneas verde y naranja, respectivamente).

La muestra es muy ferromagnética, con un espectro de coercitividades de la remanencia desplazado hacia campos muy bajos, con un máximo estrecho centrado en 8 mT y alcanzando la saturación de la IRM por debajo de 0.2 T. El ciclo de histéresis está muy bien definido, aunque tiene una tendencia lineal muy fuerte, indicando que en la muestra la cromita ferromagnética se encuentra mezclada con abundante material paramagnético. La curva de calentamiento muestra una caída muy fuerte por debajo de 150° C. Mediante la primera derivada la temperatura de Curie no se puede definir bien (el mínimo de la primera derivada es ancho y ruidoso), aunque sí se puede estimar que se encuentra en el rango 84-122° C. El método de la segunda derivada o máxima curvatura indica 135° C, pero se sabe que este método siempre sobreestima la temperatura de Curie real. Esto nos indica que estamos frente a una cromita de composición intermedia, no una cromita pura.

A.2.12. Esmectitas ricas en hierro

Dado que las capas arcillosas del límite K-T están formadas predominantemente por esmectitas, resulta muy interesante examinar cómo se comporta magnéticamente este grupo de filosilicatos cuando se calientan en atmósfera normal. En particular, aquí se centrará la atención en las esmectitas ricas en hierro. Dentro de este conjunto, la nontronita [esmectita rica en Fe, $\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] y la montmorillonita [esmectita rica en Al, $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] han sido identificadas como componentes importantes en varias secciones del límite K-T (ver Capítulo 4). No se han podido obtener muestras puras de estos minerales para el presente trabajo, así que aquí se hará una pequeña revisión de los resultados reportados por otros autores.

Según Moskowitz y Hargraves (1982), la nontronita no experimenta cambios importantes en su comportamiento paramagnético cuando es calentada hasta 700° C en atmósfera normal. Sí experimenta la pérdida del agua situada entre capas, así como un ligero aumento en la susceptibilidad magnética (causado quizá por la aparición de óxidos de hierro muy finos, amorfos o nanocristalinos, en estado paramagnético), pero sin aparición de fases ferromagnéticas nuevas ni cambios en los ciclos termomagnéticos. Por encima de 700° C sí empiezan a detectarse cambios, aunque para que éstos sean drásticos los tiempos de calentamiento deben ser muy largos (>300 horas a 700° C) o bien las temperaturas de calentamiento muy altas (5 minutos a 900° C). En estas condiciones, la estructura de la nontronita es destruida por deshidroxilación y aparecen fases ferromagnéticas nuevas, principalmente hematites de grano fino (aunque los tamaños cristalinos típicos aumentan con el tiempo de calentamiento), y quizá alguna fase intermedia tipo maghemita que luego se invierte en hematites. Con tiempos de calentamiento largos y temperaturas elevadas (900-1000° C), a partir de la nontronita se forma, además de hematites, una fase de muy alta coercitividad con temperaturas de Curie de 200-220° C (Moskowitz y Hargraves, 1984). Estos autores propusieron tentativamente que esta fase está constituida por cristobalita (polimorfo de alta temperatura del cuarzo) con Fe substituido y comportamiento ferromagnético. McIntosh et al. (2007) reportaron la presencia de una fase con propiedades extraordinariamente parecidas en material arqueológico europeo calentado hasta altas temperaturas (hornos y ladrillos, fabricados a partir de materiales muy ricos en arcilla), aunque sus datos de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer indican que se trata de una hematites de grano fino con substitución catiónica (para explicar las bajas temperaturas de Curie) y no de cristobalita rica en Fe.

Gavin y Chevrier (2007) y Gavin et al. (2007) estudiaron también las transformaciones térmicas experimentadas por muestras tanto de nontronita como de montmorillonita. Según sus resultados, ambos tipos de esmectita pierden el agua entre capas por debajo de 400° C, aunque sin generación importante de

nuevos minerales. Entre 400 y 700° C, la nontronita empieza a experimentar cambios estructurales. Entre 700 y 1000° C, ambos tipos de esmectita sufren cambios mineralógicos muy importantes, con la aparición de nuevos minerales con tamaños de grano muy fino (nanométricos), entre ellos cristobalita y hematites. A temperaturas mayores (>1000° C), la nontronita es completamente reemplazada por fases cristalinas secundarias, entre las que se encuentran la cristobalita y, en el caso de la nontronita pero no en el de la montmorillonita, hematites. De todos los resultados anteriores se sigue que la presencia de nontronita en las arcillas del límite K-T puede provocar la aparición de hematites de grano fino al calentar las muestras durante los experimentos termomagnéticos, pero que esta aparición se producirá por encima de 600-700° C. La nontronita no parece capaz, por tanto, de explicar la aparición de las jorobas o aumentos de la imanación observadas en 280-400° C y en 400-600° C. Sí podría explicar la aparición de una fase de hematites con temperaturas de Curie de ~200° C en las curvas de enfriamiento.

También se recogen aquí los importantes resultados obtenidos por Hirt et al. (1993) al calentar esmectitas ricas en Fe. Estos autores estudiaron una muestra de montmorillonita rica en Na procedente de Wyoming. A esta muestra se le añadió hierro en disolución, de modo que las muestras finales consistían en la esmectita original con diferentes cantidades de oxi-hidróxidos de hierro, de tamaño muy fino (nanométrico), adsorbidos en la superficie de las esmectitas. Los análisis indicaron que estos oxi-hidróxidos aparecían como amorfos en la difracción de rayos X, aunque las muestras presentaban cierto comportamiento ferromagnético de baja coercitividad, causado probablemente por trazas de magnetita/maghemita. Lo más interesante para nuestros experimentos son los ciclos termomagnéticos obtenidos por Hirt et al. (1993). La Figura A.2.26 muestra un ejemplo representativo. Se observa que la imanación de la muestra experimenta un aumento muy rápido a partir de aproximadamente 250° C, alcanzando un pico en torno a 300° C y decayendo a partir de ahí paulatinamente hasta algo por debajo de 600° C. Esta joroba es fuertemente asimétrica. Hirt et al. (1993) concluyeron que este comportamiento se debe a la transformación térmica que experimentan los oxi-hidróxidos adsorbidos en la superficie de la esmectita, ya que la muestra de esmectita original (sin Fe adsorbido) no presentaba este comportamiento y era estable hasta 700° C. Los experimentos les permitieron concluir que la nueva fase magnética generada a partir del calentamiento de los oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanoristalinos era magnetita.

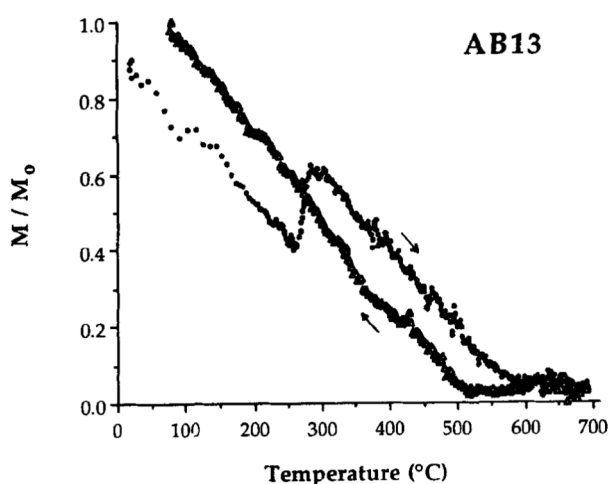


Figura A.2.26. Ciclo termomagnético obtenido por Hirt et al. (1993) para una muestra de esmectita rica en oxi-hidróxidos de Fe nanométricos adsorbidos en su superficie.

La joroba observada por Hirt et al. (1993) ocurre en el rango de temperaturas en que se han observado jorobas similares en las muestras de yeso rojo (apartado A.2.2), limonita (muestra Limo-1,

apartado A.2.4) y lepidocrocita (apartado A.2.5), lo que resulta muy coherente dada la naturaleza de todas estas muestras.

Por último y en relación a lo anterior, se hará un repaso de las transformaciones térmicas experimentadas por los diversos oxi-hidróxidos de hierro (ver Tabla A.2.1). Ya se han tratado los casos de la goethita (α -FeOOH, apartado A.2.3), la lepidocrocita (γ -FeOOH, apartado A.2.5) y la limonita (agregado de goethita, lepidocrocita, ferrihidrita y oxi-hidróxidos de Fe amorfos o nanocristalinos, apartado A.2.4). Otro caso importante es el de la ferrihidrita pura (\sim Fe₅HO₈·4H₂O), que es considerada una de las fases más frecuentes en todo tipo de productos de oxidación y meteorización, tiene siempre tamaños nanocristalinos y con el tiempo da lugar a fases más estables como la goethita, la hematites, etc. (Cornell y Schwertmann, 2000). La ferrihidrita se transforma directamente en hematites al ser calentada en atmósfera normal. La temperatura de inicio de la transformación puede ser tan baja como 125° C, aunque es mucho más rápida a temperaturas a partir de 200° C. La presencia de impurezas y sustitución catiónica puede elevar considerablemente estos valores.

También puede tener relevancia para el caso del límite K-T otro oxi-hidróxido de hierro que incluye también azufre en su estructura, la schwertmannita [Fe₁₆O₁₆(OH)_y(SO₄)_z·nH₂O], dado que constituye un producto muy común de la oxidación de la pirita (Cornell y Schwertmann, 2000) y que en numerosas secciones del límite K-T se ha documentado la presencia de abundante pirita y sus productos de oxidación. Esta fase se transforma por calentamiento en Fe₂(SO₄)₃ en el rango 540-580° C. Al alcanzar alrededor de 680° C, se empieza a generar hematites, cuya cristalinidad va aumentando paralelamente con el tiempo de calentamiento. La akaganeita (β -FeOOH) también se transforma en hematites al ser calentada, pero se trata de un mineral muy raro en la naturaleza.

Tabla A.2.1. Transformaciones térmicas entre los diversos oxi-hidróxidos de Fe (Cornell y Schwertmann, 2000).

Fase precursora	Producto	Medio preferido	Rango típico de temperaturas (° C)
Goethita	Hematites	Gas/vacío	250-400
	Maghemita	Aire+materia orgánica	250-400
Lepidocrocita	Maghemita, Hematites	Gas/vacío	200-500
Akaganeita	Hematites	Gas/vacío	150-500
Ferrihidrita	Hematites	Gas/vacío	150-400
	Maghemita	Aire+materia orgánica	~800
Maghemita	Hematites	Aire	370-600

En síntesis, hay diversos oxi-hidróxidos de hierro que sufren transformaciones importantes en el rango observado por Hirt et al. (1993) y también en diversas secciones del límite K-T, y que pueden dar lugar a las jorobas observadas en las curvas termomagnéticas en el rango 200-400° C. Casi todas estas transformaciones, no obstante, tienen como producto la hematites. Según estos datos, sólo se producen fases ferrimagnéticas transitorias (maghemita y magnetita) o bien a partir de la lepidocrocita, o bien a partir de otros polimorfos (α - y δ -FeOOH) en el caso de que haya abundante materia orgánica en la muestra, además de en el caso estudiado por Hirt et al. (1993) de esmectitas con oxi-hidróxidos de hierro amorfos o nanocristalinos adsorbidos en su superficie.

A.3 CONGRESOS Y ARTÍCULOS

Parte del trabajo recogido en la presente memoria ha sido publicado en diferentes congresos científicos, tanto nacionales como internacionales, y en varios artículos con revisión por pares. A continuación se recoge una lista de los mismos, así como las primeras páginas de los artículos.

Congresos

- **6th ESF-IMPACT Workshop “Impact markers in the stratigraphic record”**, Granada, 19-25 Mayo 2001. ***“Magnetic measurements on Cretaceous-Tertiary boundary sediments: preliminary results”***. V. Villasante-Marcos, M.L. Osete, F. Martínez-Ruiz, J. Urrutia-Fucugauchi, F. Heller.
- **7th MAG-NET “ Network for mineral magnetic studies of environmental problems” Workshop**, Madrid, 19-21 Octubre 2001. Solicited talk: ***“Magnetic characterization of the K-T boundary in two Spanish sections: A new application of environmental magnetism”***. V. Villasante-Marcos, M.L. Osete, F. Martínez-Ruiz, R. Egli, J. Urrutia-Fucugauchi, F. Heller.
- **3^a Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica**, Valencia, 4-8 Febrero 2002. ***“Caracterización magnética de los sedimentos del límite Cretácico-Terciario en las secciones de Agost y Caravaca (Sureste de la Península Ibérica)”***. V. Villasante-Marcos, M.L. Osete, F. Martínez-Ruiz, R. Egli, J. Urrutia-Fucugauchi, F. Heller.
- **Congreso Ibérico de Meteoritos y Geología Planetaria**, Cuenca, 24-26 Octubre 2002. ***“Magnetic characterization of Cretaceous-Tertiary boundary in Agost and Caravaca sections (Southeastern Spain)”***. V. Villasante Marcos, M.L. Osete, F. Martínez-Ruiz, R. Egli, J. Urrutia Fucugauchi, F. Heller.
- **Conferencia internacional “Bioeventos: su registro estratigráfico, modelos y causas”**, Caravaca de la Cruz (Murcia), 3-8 Junio 2003. ***“Magnetic properties across Cretaceous-Tertiary boundary sections in the Iberian Peninsula”***. V. Villasante Marcos, M.L. Osete, F. Martínez Ruiz, M. A. Lamolda, R. Egli, J. Urrutia Fucugauchi, F. Heller.
- **VI Congreso Geológico de España**, Zaragoza 12-15 Julio 2004. ***“Propiedades magnéticas en varias secciones del límite Cretácico-Terciario”***. V. Villasante Marcos, M.L. Osete, F. Martínez Ruiz, J. Urrutia Fucugauchi, M.A. Lamolda.

Artículos

- V. Villasante-Marcos, F. Martínez-Ruiz, M. L. Osete, J. Urrutia-Fucugauchi, 2007. **Magnetic characterization of Cretaceous-Tertiary boundary sediments**. *Meteoritics & Planetary Science* 42 (9), 1505-1528.
- V. Villasante-Marcos, F. Martínez-Ruiz, M.L. Osete, M.A. Lamolda, 2010. **The Cretaceous-Tertiary boundary in the Iberian Peninsula marine record: meteoritic impact phases, diagenesis and paleoenvironmental effects deduced from rock magnetism**. *Revista de Física de la Tierra* 22, 81-124.

- V. Villasante-Marcos, C.J. Hollis, G.R. Dickens, M.J. Nicolo, 2009. **Rock magnetic properties across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Marlborough, New Zealand.** *Geologica Acta* 7, 229-242. (Artículo no relacionado con el límite K-T pero que utiliza los resultados obtenidos, aplicándolos a otro horizonte para el que se ha propuesto un impacto meteorítico).
- V. Villasante-Marcos, V.C. Ruiz-Martínez, S. Bouaziz, Y. Houla, N. Bahrouni. **Rock magnetism across the Cretaceous-Paleogene boundary Global Stratotype Section and Point (El Kef, Tunissia).** *En preparación.*
- V. Villasante-Marcos, C.J. Hollis, C.P. Strong, J. Simes. **Magnetic fingerprint of the Cretaceous-Paleogene boundary event in marine and continental sedimentary sections of New Zealand.** *En preparación.*
- V. Villasante-Marcos. **Widespread occurrence of iron oxides and sulfides in Cretaceous-Paleogene boundary sediments: impact plume condensates or post-depositional alteration products?** *En preparación.*



Meteoritics & Planetary Science 42, Nr 9, 1505–1527 (2007)
Abstract available online at <http://meteoritics.org>

Magnetic characterization of Cretaceous-Tertiary boundary sediments

Víctor VILLASANTE-MARCOS¹*, Francisca MARTÍNEZ-RUIZ², María Luisa OSETE¹,
and Jaime URRUTIA-FUCUGAUCHI³

¹Laboratorio de Paleomagnetismo, Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I, Facultad de CC. Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense, s/n, 28040 Madrid, Spain

²Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Facultad de Ciencias, Campus Fuentenueva, 18002 Granada, Spain

³Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán 04510 D.F., Mexico

*Corresponding author. E-mail: vicvilla@fis.ucm.es

(Received 24 November 2006; revision accepted 19 February 2007)

Abstract—Rock magnetic properties across several K-T boundary sections have been investigated to reveal any possible magnetic signature associated with the remains of the impact event at the end of the Cretaceous. Studied sections' locations vary in distance to the Chicxulub structure from distal (Agost and Caravaca, Spain), through closer (ODP Hole 1049A, Blake Nose, North Atlantic), to proximal (El Mimbral and La Lajilla, Mexico). A clear magnetic signature is associated with the fireball layer in the most distal sections, consisting of a sharp increase in susceptibility and saturation isothermal remanent magnetization (SIRM), and a decrease in remanence coercivity. Magnetic properties in these sections point to a distinctive ferrimagnetic phase, probably corresponding to the reported Mg- and Ni-rich, highly oxidized spinels of meteoritic origin. At closer and proximal sections magnetic properties are different. Although there is an increase in susceptibility and SIRM associated with a rusty layer placed on top of the siliciclastic deposit in proximal sections, and with a similar limonitic layer on top of the spherule bed that defines the boundary at Blake Nose, the magnetic properties indicate a mixture of iron oxyhydroxides dominated by fine-grained goethite. Based on previous geochemical studies at Blake Nose and new geochemical and PGE abundance measurements performed in this work at El Mimbral, this goethite-rich layer can be interpreted as an effect of diagenetic remobilization and precipitation of Fe. There is not enough evidence to assert that this Fe concentration layer at proximal sections is directly related to deposition of fine meteoritic material. Magnetic, geochemical, and iridium data reject it as a primary meteoritic phase.

INTRODUCTION

Since 1980, when the anomalous abundance of iridium at K-T boundary sections around the world was first noticed (Alvarez et al. 1980; Smit and Hertogen 1980), great attention has been focused on the importance of meteorite impacts on the evolution of life. The simultaneity of the K-T boundary with the Chicxulub impact event is well established (Swisher et al. 1992; Sharpton et al. 1992). Over the years, an increasing quantity of information about the worldwide-distributed footprints of this impact has been accumulated. Among these footprints are geochemical anomalies, mainly high abundance of iridium and other platinum group elements (PGE) (Alvarez et al. 1980; Smit and Hertogen 1980; Kyte et al. 1980; Ganapathy 1980; Kyte 2002; Claeys et al. 2002); presence of minerals with features corresponding to ultrahigh pressure (shock) deformation (Bohor et al. 1984, 1987;

Claeys et al. 2002); Os- and Cr-isotopic anomalies (Turekian 1982; Luck and Turekian 1983; Shukolyukov and Lugmair 1998); tektites, microtektites, and microkrystites with varying degrees of postdepositional alteration (Smit and Klaver 1981; Montanari et al. 1983; Smit and Kyte 1984; Sigurdsson et al. 1991; Smit et al. 1992; Kyte 2002); and presence of magnesium and nickel-rich spinels (Smit and Kyte 1984; Kyte and Smit 1986; Robin et al. 1992; Kyte and Bostwick 1995). These advances in K-T boundary event investigation have been made in correlation with the findings in a more general subject: the discovery and characterization of impact markers in the stratigraphic record.

The application of rock magnetism as a tool in K-T boundary studies was first performed by Worm and Banerjee (1987) in their study of the Petriccio section (Italy) and five DSDP sections in western Pacific and Indian oceans. In Petriccio, these authors measured several magnetic

The Cretaceous-Tertiary boundary in the Iberian Peninsula marine record: meteoritic impact phases, diagenesis and paleoenvironmental effects deduced from rock magnetism

El límite Cretácico-Terciario en el registro marino de la Península Ibérica: fases de impacto meteorítico, diagénesis y efectos paleoambientales deducidos del magnetismo de rocas

Víctor VILLASANTE MARCOS⁽¹⁾, Francisca MARTÍNEZ RUIZ⁽²⁾,
María Luisa OSETE⁽³⁾, Marcos A. LAMOLDA⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Observatorio Geofísico Central
Instituto Geográfico Nacional
vvillasante@fomento.es

⁽²⁾ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra
CSIC-Universidad de Granada
fmruiz@ugr.es

⁽³⁾ Dpto. Geofísica y Meteorología
Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid
mlosete@fis.ucm.es

⁽⁴⁾ Dpto. Estratigrafía y Paleontología
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
mlamolda@ugr.es

Received: 26/05/2010

Accepted: 09/07/2010

RESUMEN

Se ha investigado el magnetismo de rocas en cuatro secciones marinas del límite Cretácico-Terciario en la Península Ibérica. En Agost y Caravaca (SE España), con muy buen estado de preservación de la lámina de impacto que define el límite, la presencia en dicha lámina de espinelas ricas en Mg y Ni de origen meteorítico se evidencia por los aumentos en la susceptibilidad magnética y en la imanación remanente isoterma (IRM), acompañados de un descenso en la coercitividad de la remanencia. Esta fase ferrimagnética aparece junto a fases antiferromagnéticas de alta coercitividad, principalmente goethita de grano fino y hematites, originadas durante la diagénesis temprana en las condiciones anómalas posteriores al impacto. Los resultados indican un aumento del cociente terrígenos/carbonatos en el Daniense basal, seguido por la recuperación de la producción de carbonatos, llegando a exceder los

Villasante Marcos et al.

The Cretaceous-Tertiary boundary in the Iberian Peninsula

valores del Maastrichtiense terminal. Zumaya y Sopelana (N España) presentan estados de preservación peores de la lámina de impacto. En Zumaya existen restos de material de impacto adheridos a la capa de calcita que separa el Maastrichtiense de la arcilla del límite K-T. Dichos restos presentan aumentos de susceptibilidad e IRM y baja coercitividad de la remanencia, indicando la presencia de espinelas ricas en Mg y Ni. En Sopelana, donde no se hallaron restos de la lámina de impacto, no se detecta señal magnética de espinelas meteoríticas; además, aunque el muestreo es demasiado limitado, los resultados apuntan también a una recuperación de la producción de carbonatos por encima de los valores del Maastrichtiense final.

Palabras clave: Límite K-T; impacto meteorítico; espinelas ricas en Ni; diagénesis temprana; goethita; paleoambiente; Agost; Caravaca; Zumaya; Sopelana.

ABSTRACT

Detailed rock magnetic properties of four sedimentary marine sections spanning the Cretaceous-Tertiary boundary have been investigated in the Iberian Peninsula. In Agost and Caravaca (SE Spain), which present a very good preservation state of the impact ejecta layer that defines the boundary, the magnetic fingerprint of impact-generated Mg-Ni-rich spinels is revealed by increases of one order of magnitude in magnetic susceptibility and isothermal remanent magnetization (IRM), associated with a decrease in coercivity of remanence. This dominant ferrimagnetic phase is accompanied by a significant amount of high-coercivity antiferromagnetic material, mainly goethite with very fine grain sizes and haematite, resulting from early diagenesis under the anomalous post-impact conditions. Rock magnetism supports a post-impact increase in the terrigenous/carbonate ratio during the early Danian, followed by a recovery of carbonate production that exceeds the end-Maastrichtian values. Zumaya and Sopelana (N Spain) present worst preservation states of the impact ejecta layer. In Zumaya some patches of impact material are found on top of the calcite layer that separates the end-Maastrichtian from the K-T boundary clay. In these patches, increases in susceptibility and IRM and a decrease in coercivity of remanence point to the presence of Mg, Ni-rich spinels of meteoritic origin. In Sopelana, no vestiges of the impact ejecta layer were found, and consequently there is no magnetic evidence of meteoritic Mg-Ni-rich spinels; although the sampled interval is too narrow, magnetic properties point to a recovery of carbonate production in the early Danian exceeding that of the end-Maastrichtian, in agreement with Agost and Caravaca results.

Key words: K-T boundary; meteoritic impact; Ni-rich spinels; magnesioferrites; early diagenesis; goethite; haematite; paleoenvironment; Agost; Caravaca; Zumaya; Sopelana.

SUMMARY: 1. Introduction. 2. Studied sections. 3. Methodology. 4. Results. 5. Discussion and conclusions. 6. Acknowledgements. 7. References.

1. INTRODUCTION

The events at the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary have received great attention because of the widespread biotic extinctions that mark the end of the Cretaceous, which represent the last of the five mass extinctions documented in the Phanerozoic record (Raup&Sepkoski, 1982; Jablonski, 1994; Sepkoski, 1996; MacLeod et al., 1997; Kiessling&Claeys, 2001; Sepkoski, 2002). Although several classic authors speculated as early as in the 18th century about the possible biotic effects of the impact of extraterrestrial objects against the Earth's surface (Maupertuis, 1750; Laplace, 1796), it was not until the paper of Laubenfels (1956) that a specific proposal of a meteoritic impact as the main cause of the K-T extinctions was made in a modern context. The first geochemical evidences of meteoritic impact at the K-T boundary, consisting of anomalously high abundances of iridium at a clay layer

Rock magnetic properties across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Marlborough, New Zealand

V. VILLASANTE-MARCOS^[1] C.J. HOLLIS^[2] G.R. DICKENS^[3] and M.J. NICOLO^[3]

^[1] Departamento de Geofísica y Meteorología, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid
28040 Madrid. E-mail: vicvilla@fis.ucm.es

^[2] GNS Science
PO Box 30-368 Lower Hutt, New Zealand

^[3] Department of Earth Sciences, Rice University
Houston, Texas, TX 77005, United States

ABSTRACT


Rock magnetic properties have been investigated across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM) in three uplifted sections of Paleogene marine sedimentary rocks in Marlborough, South Island, New Zealand. The sections are exposed along Mead Stream, Dee Stream and Muzzle Stream and represent a depth transect up a continental margin from an upper slope to an outer shelf. Sampling was focused on rock beds previously examined for their biostratigraphy and stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) composition, and where a prominent clay-rich interval referred to as Dee Marl marks the initial 80-100 kyr of the PETM. Measured magnetic properties include bulk magnetic susceptibility, hysteresis cycles and isothermal remanent magnetization (IRM) acquisition and back-demagnetization curves. A strong inverse correlation between magnetic susceptibility and bulk carbonate $\delta^{13}\text{C}$ is found across the PETM such that Dee Marl has low $\delta^{13}\text{C}$ and high magnetic susceptibility. At Mead Stream this interval also contains increased saturation-IRM, and thus ferromagnetic content. Rock magnetic behaviour across PETM is best explained by an increase in terrigenous discharge. This inference has been made previously for PETM intervals in New Zealand and elsewhere, although with different proxies. Increased terrigenous discharge probably signifies an acceleration of the hydrological and weathering cycles. Some changes in magnetic phases could also reflect a drop in redox conditions, which could represent higher sedimentation rates, greater input of organic carbon, dysoxic bottom waters, or a combination of all three. A drop in redox conditions has been inferred for other marine sections spanning the PETM.

KEYWORDS | Magnetic properties. Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Terrigenous input. Continental weathering.

INTRODUCTION

Many studies over the past fifteen years have led to a general understanding of the Paleocene-Eocene Thermal

Maximum, typically referred to as the PETM (Bowen et al., 2006). About 55.5 Ma ago, temperatures on Earth's surface, including deep-ocean water, rose by 4-10°C within 20,000 yrs. This warming was associated with a



En este trabajo se aborda el análisis, desde el punto de vista del magnetismo de rocas, de los materiales sedimentarios del límite Cretácico-Terciario, definido por una de las cinco extinciones masivas que han jalonado la historia de la vida a lo largo del Fanerozoico. Este límite coincidió con el impacto contra la superficie terrestre de un cuerpo extraterrestre con un diámetro estimado de 10 km, responsable de la formación del cráter de impacto de Chicxulub en México. Los materiales meteoríticos y terrestres movilizados por dicho impacto se encuentran distribuidos globalmente en una fina capa sedimentaria que marca la frontera entre los periodos Cretácico y Paleógeno: la lámina de impacto.

El presente estudio se centra en la caracterización detallada de las propiedades magnéticas de los sedimentos del límite K-T, en especial de la lámina de impacto, y en la evaluación de la técnica magnética como herramienta para el estudio de horizontes de impacto meteorítico en el registro estratigráfico. También se ha obtenido información acerca de las variaciones medioambientales en el Cretácico final-Paleógeno basal, los procesos diagenéticos que han afectado a la lámina de impacto tras su deposición, los mecanismos de generación y emplazamiento de las fases meteoríticas magnéticas y su potencial de preservación a lo largo del tiempo geológico.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID